



**Carla Sofia Caetano
Mendes**

**Acidificação do condensado de uma indústria de
pasta para papel**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela, Professora Associada do Departamento de Ambiente e ordenamento da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais

o júri

presidente

Prof. Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogais

Prof. Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela
Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Cheng Chia-Yau
Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

agradecimentos

Quero aqui expressar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que me permitiram de forma directa ou indirecta chegar à concretização deste trabalho.

Refiro em primeiro lugar a minha orientadora Professora Isabel Capela pela sua disponibilidade, simpatia e pela forma como me orientou.

Ao Flávio Silva, agradeço a ajuda dada ao longo de todo o percurso experimental, tudo o que me ensinou e a sua disponibilidade.

À Marta Barbosa e ao Pedro Pedrosa, agradeço a camaradagem, ajuda e boa disposição.

À minha amiga Licínia, um agradecimento especial pelo incentivo, apoio, amizade e partilha de entusiasmos e desalentos.

À Marta e Sara, agradeço o seu permanente auxílio, incentivo e amizade.

À minha avó, obrigada por tudo.

À Bianca, pela sua companhia e apoio.

Aos meus pais quero expressar o meu agradecimento pela força, apoio e confiança constantes.

palavras-chave

Acidificação anaeróbia; digestão anaeróbia; pré-tratamento biológico, melaço.

resumo

Com este trabalho pretendeu-se avaliar a aplicabilidade do processo de acidificação anaeróbia como técnica de pré-tratamento do melaço actualmente existente numa indústria nacional de pasta para papel, com vista à sua junção futura com a corrente de condensado também existente na unidade fabril para valorização deste efluente. Este pré-tratamento teve como objectivo a optimização do processo em termos da produção de ácidos voláteis como matéria prima para a produção de biopolímeros.

Neste sentido foi montada uma instalação experimental constituída por dois reactores anaeróbios contínuos do tipo "moving bed biofilm reactor" (MBBR) que operaram à temperatura mesofílica (37°C). Os reactores foram submetidos a cargas orgânicas crescentes (1 a 70 gCQO.(L.d)⁻¹) e a dois tempos de retenção hidráulicos (6 e 12 horas), o que permitiu estudar a influência destes parâmetros no processo de acidificação anaeróbia do efluente em estudo. Para as condições testadas, verificou-se que o reactor que tinha sido inoculado com biomassa acidogénica (reactor R1) apresentou maior grau de acidificação quando comparado com o reactor inoculado com biomassa metanogénica (reactor R2). O grau de acidificação do reactor R1 atingiu valores de 30% enquanto no reactor R2 o grau de acidificação só foi superior a 10% quando a carga orgânica atingiu valores iguais ou superiores a 52 gCQO.(L.d)⁻¹. A eficiência de remoção de CQO nos dois reactores só foi inferior a 30% (sinónimo da inibição da fase metanogénica), quando o TRH foi baixo (6 horas) e a carga orgânica foi igual ou superior a 52 gCQO.(L.d)⁻¹. Relativamente à concentração total de AOV's, esta foi aumentando à medida que a carga orgânica aplicada aos reactores aumentou e o TRH diminuiu. Comparando o comportamento dos dois reactores observa-se também que o reactor R1 apresentou sempre maior quantidade de AOVs produzidos do que o reactor R2. O aumento de carga orgânica para valores iguais ou superiores a 52 gCQO.(L.d)⁻¹ favorece o aparecimento do ácido n-butírico, em detrimento dos ácidos acético e propiónico. Os resultados obtidos neste estudo são indicadores de que a utilização do processo de pré-acidificação anaeróbia do melaço para obtenção de ácidos orgânicos voláteis para a valorização da corrente do condensado de uma fábrica de pasta para papel tem potencial. No entanto, deve haver uma optimização deste processo de modo a maximizar o tipo e a quantidade dos ácidos voláteis produzidos e que sejam ideais para a produção de biopolímeros.

keywords

Anaerobic acidification; anaerobic digestion; biological pre-treatment, molasses.

abstract

With this work, we intended to evaluate the applicability of the anaerobic acidification process as a technique for the pre-treatment of molasses, currently used in a national pulp industry, in order to mix it with condensate which is produced in this industry for future valorization. The aim of this pre-treatment is the optimization of this process in terms of volatile acid production as raw material for the production of biopolymers.

In this sense, an experimental set up was assembled with two anaerobic continuous reactors ("moving bed biofilm reactors (MBBR)) operated at mesophilic temperatures (37 °C). The reactors were submitted to increasing organic loading rates (1 to 70 gCOD.(L.d)⁻¹) and two hydraulic retention times (6 and 12 hours), which allowed to study the influence of these parameters in the anaerobic acidification of the effluent under study. For the tested conditions, it was noted that the reactor which had been inoculated with acidogenic biomass (reactor R1) showed a greater degree of acidification when compared to the reactor inoculated with methanogenic biomass (reactor R2). The acidification degree of reactor R1 reached values of 30% while in reactor R2 the degree of acidification was only greater than 10% when the organic load reached values equal or greater than 52 gCOD.(L.d)⁻¹. The COD removal efficiency in the two reactors was only less than 30%, when the HRT was low (6 hours) and the organic load was equal or greater than 52 gCOD.(L.d)⁻¹. Regarding the total concentration of volatile fatty acids, this was increasing as organic load applied to the reactors increased and HRT decreased. Comparing the behaviour of the two reactors it is observed that the reactor R1 has always VFA's produced in a greater quantity than the reactor R2. The increase of the organic load to values equal or greater than 52 gCOD.(L.d)⁻¹ promotes the appearance of n-butyric acid in detriment of acetic and propionic acids. The results obtained in this study indicate that the use of the anaerobic pre-acidification process of molasses to obtain different fatty acids for the improvement the valorization process of condensate has potential. However, there should be an optimisation of this process in order to maximize the type and quantity of volatile fatty acids produced which are ideal for the production of biopolymers.

Índice Geral

Lista de Figuras	III
Lista de Tabelas	V
Lista de Abreviaturas	VI
Capítulo 1 Introdução	1
1.1 Enquadramento	2
1.2 Produção industrial de pasta de papel pelo processo ao sulfito	3
1.3 Objectivo do estudo	5
Capítulo 2 Revisão Bibliográfica	7
2.1 Digestão anaeróbia	8
2.2 Microbiologia e bioquímica do processo de digestão anaeróbia	10
2.2.1 Hidrólise	12
2.2.2 Acidogénese	12
2.2.3 Acetogénese	13
2.2.4 Metanogénese	13
2.2.5 Factores ambientais	14
2.2.5.1 Temperatura	14
2.2.5.2 pH	15
2.2.5.3 Nutrientes	16
2.2.5.4 Toxicidade e inibição	16
2.3 Aplicação da fase acidogénica do processo anaeróbio	18
2.3.1 A acidogénese anaeróbia no tratamento de efluentes	20
2.3.2 A acidogénese anaeróbia para obtenção de compostos valorizáveis	22
2.4 Influência dos parâmetros operacionais na etapa da acidogénese	23
2.5 Estabilização do processo de digestão anaeróbia com a adição de uma fonte de carbono	23
2.6 Tecnologia MBBR	26
2.6.1 Tratamento do efluente de uma industria de pasta de papel	28
2.6.2 Tratamento do efluente de uma fábrica de papel de jornal	29
2.6.3 Tratamento do lixiviado proveniente de um aterro sanitário	31
Capítulo 3 Metodologia	35
3.1 Descrição da montagem laboratorial	36
3.2 Condições de arranque e operação dos reactores	39
3.3 Monitorização da operação dos reactores	41

3.3.1 pH	42
3.3.2 Carência Química de Oxigênio (CQO)	42
3.3.3. Composição do biogás	43
Capítulo 4 Resultados e Discussão	45
4.1 Introdução	46
4.2 Caracterização do efluente em estudo (melaço)	46
4.4 Análise dos dados do estado estacionário	55
Capítulo 5 Conclusões e sugestões para trabalho futuro	62
Referências bibliográficas	65

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Esquema do processo de digestão anaeróbia (adaptado de Gujer e Zehnder, 1983; citado por Alves, 1983). _____	11
Figura 2.2 – Esquema da instalação laboratorial. _____	28
Figura 2.3 – Reactores MBBR utilizados no estudo à escala piloto. _____	30
Figura 2.4 – Configuração dos reactores anaeróbio-aeróbio MBBR utilizados no estudo. _____	32
Figura 3.1 – Aspecto geral da montagem de um reactor acidogénico. _____	36
Figura 3.2 - Enchimento Bioflow 9. _____	37
Figura 3.3 - Sistema de agitação dos reactores (na base constituído por um agitador magnético e no topo por motor-correia-veio). _____	37
Figura 3.4 - Aspecto geral da montagem laboratorial. _____	38
Figura 3.5 - Sistema de amostragem de biogás (borbulhador, derivação em T e ampola). _____	39
Figura 4.1 – Evolução do CQO solúvel à entrada e saída dos reactores durante o tempo de operação e em função da carga orgânica. _____	48
Figura 4.2 – Variação da eficiência de remoção ao longo do tempo de operação e em função da carga orgânica. _____	49
Figura 4.3 – Volume de biogás e produção de metano obtidos ao longo do tempo de operação e em função da carga orgânica. _____	50
Figura 4.4 – Percentagem de metano presente no biogás dos dois reactores, em função da carga orgânica. _____	51
Figura 4.5 – Evolução dos ácidos orgânicos voláteis no reactor R1, ao longo do tempo de operação e em função da carga orgânica. _____	52
Figura 4.6 – Evolução dos ácidos orgânicos voláteis no reactor R2, ao longo do tempo de operação e em função da carga orgânica. _____	53
Figura 4.7 - Evolução do grau de acidificação e dos valores de pH ao longo do tempo de operação. _____	54
Figura 4.8 – Evolução da variação de CQO de entrada e saída nos reactores, em função da carga orgânica. _____	55
Figura 4.9 - Eficiência de remoção de CQO nos dois reactores, em função da carga orgânica. _____	56
Figura 4.10 – Percentagem de metano (CH ₄) presente no biogás, produzido por cada reactor. _____	57

Figura 4.11 – Quantidade de metano produzido por cada reactor, em função da carga orgânica.	58
Figura 4.12 – Evolução dos AOVs presentes no efluente do reactor R1, em função da carga orgânica.	59
Figura 4.13 – Evolução dos AOVs presentes no efluente do reactor 2, em função da carga orgânica.	60

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Desempenho do sistema de duas fases no processo de digestão anaeróbia (adaptado de Demirel e Yenigün, 2002).	20
Tabela 2.2 – Composição do melaço da cana do açúcar (adaptado de Satyawali e Balakrishnan, 2008; Teclu <i>et al.</i> , 2009).	25
Tabela 2.3 – Produção e características do efluente das três fábricas.	29
Tabela 3.1 – Soluções de nutrientes.	40
Tabela 3.2 – Cargas orgânicas teóricas aplicadas aos reactores anaeróbios.	41
Tabela 3.3 - Condições de operação do cromatógrafo gasoso.	43
Tabela 3.4 – Condições de operação do cromatógrafo gás-liquido.	43
Tabela 4.1 - Caracterização do melaço.	47

Lista de Abreviaturas

Ac. – Ácido

AOV(s) – Ácido(s) orgânico(s) volátil(eis)

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais

CQO – Carência química de oxigénio

CQO_s – Carência química de oxigénio solúvel

CQO_T – Carência química de oxigénio total

Hac – Ácido acético

PHA(s) – Polihidroxialcanoato(s)

ST – Sólidos totais

STV – Sólidos totais voláteis

SSV – Sólidos em suspensão voláteis

TRH – Tempo de retenção hidráulico

Capítulo 1 Introdução

1.1 Enquadramento

As indústrias de produção da pasta, do papel e do cartão, estão sujeitas a ciclos de crescimento e recessão que, no caso do papel, acompanham a evolução da actividade económica. No que diz respeito à pasta, a oferta evolui em “degraus” quânticos e a procura apresenta uma variação menos acentuada, pois depende do crescimento económico. A procura de papel e cartão tende a crescer em estreita relação com o desenvolvimento económico. Esta situação é bem visível se se tiver em consideração que uma grande parte dos produtos transaccionados a nível mundial são embalados, ou seja, a procura de papel e cartão reflecte as oscilações das trocas comerciais e consequentemente da conjuntura económica. Em Portugal, a indústria de pasta de papel ocupa uma posição relevante no conjunto da indústria transformadora, com uma capacidade de produção anual, em 1999, de cerca de 1 755 000 toneladas das quais 69% é pasta para o mercado e 31% é integrada. Cerca de 86% é pasta de eucalipto, da qual 75% é exportada. Portugal é o maior produtor europeu neste segmento, com predominância para a produção de pastas branqueadas de eucalipto ao sulfato (Melo e Gouveia, 2001).

As indústrias de pasta e de papel são consideradas grandes consumidoras de recursos naturais (madeira) e energia (combustíveis fósseis, electricidade), incluindo água e contribuem com descargas poluentes significativas para o meio ambiente. Contudo, nos países desenvolvidos a poluição provocada por este tipo de indústrias tem vindo a diminuir, devido às medidas ambientais que têm vindo a ser implementadas. Através destas medidas ambientais, desde 1980, tem-se assistido a uma diminuição das emissões na ordem dos 80-90% (IPPC, 2001).

As características dos efluentes produzidos neste tipo de indústria variam substancialmente, uma vez que dependem dos processos utilizados na produção da pasta, do tipo de madeira, dos processos tecnológicos, das práticas de gestão, recuperação/recirculação de efluentes, da quantidade de água utilizada em cada processo e da taxa de produção. Os principais componentes identificados nos efluentes provenientes da produção de pasta são: “ácidos resinosos”, hormonas de plantas, compostos de clorato e agentes redutores. Contrariamente aos efluentes produzidos nas indústrias alimentares, os efluentes produzidos na indústria de pasta contêm compostos que são tóxicos e que podem inibir o processo de tratamento (Brewer, 1988; Pokhrel e Viraraghavan, 2004).

Para a produção da pasta, as indústrias utilizam no processamento da madeira um dos seguintes processos industriais (Pokhrel e Viraraghavan, 2004):

- Processos mecânicos – nos quais o rendimento da celulose é muito elevado, com cerca de 90-95%, como refere Smook (1992), mas a qualidade da celulose é fraca e as fibras são curtas;
- Processos químicos – através dos quais a madeira é cozida numa solução aquosa à base de produtos químicos, a elevadas temperaturas e pressão, para separar as fibras. Neste processo obtém-se um menor rendimento da celulose, sendo de 40-45%, de acordo com Smook (1992). Este processo pode ser feito através de uma solução alcalina, denominado por processo Kraft, no qual a madeira é cozida numa solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio (Na₂SO₃) ou através de uma solução ácida, designado por processo ao sulfito, onde a madeira é cozida numa mistura de ácido sulfuroso (H₂SO₃) e iões de hidrogeno-sulfato (HSO₃), para dissolver a lenhina.

Geralmente utilizam-se processos mistos, nos quais as matérias-primas são tratadas quimicamente e posteriormente são submetidas a tratamento mecânico para a separação das fibras. A eficiência deste processo (químico+mecânico) é de 85-90% e a resistência da pasta é relativamente maior (Pokhrel e Viraraghavan, 2004).

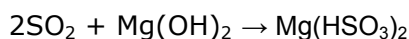
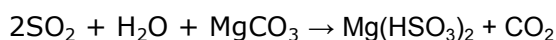
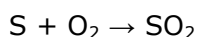
O processo ao sulfito foi o mais utilizado até à década de 60. Actualmente, o processo Kraft é o mais utilizado no fabrico de pasta celulósica (Maia, 2001; citado por Silva, 2006). A indústria nacional escolhida para o presente trabalho utiliza o processo químico ao sulfito, pelo que no ponto seguinte é descrito com mais detalhe o processo industrial utilizado nesta indústria para a produção da pasta de papel.

1.2 Produção industrial de pasta de papel pelo processo ao sulfito

De acordo com Silva (2006), os diferentes processos de fabrico de pasta para papel têm por objectivo libertar as fibras de celulose contidas na lenhina e posteriormente branqueá-las. Convém que nas operações utilizadas haja o mínimo de degradação das fibras e poucas perdas de rendimento na transformação.

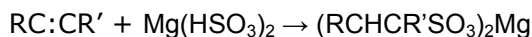
O processo industrial de pasta ao sulfito diz respeito não só à preparação da madeira, como às etapas relacionadas com o tratamento químico da matéria-prima. O processo consiste em dez etapas:

1. Corte dos troncos de madeira (eucalipto), com as dimensões adequadas e transporte para a fábrica;
2. Separação da casca, por jactos de água à pressão ou outro método;
3. Destroçamento dos troncos em cavacos;
4. Armazenamento em stocks para abastecimento do processo;
5. Preparação do licor de digestão (obtenção do ião bissulfito):



6. Entrada dos cavacos na unidade de digestão, efectuada por três reacções principais:

- Sulfonação e solubilização da lenhina, com o biossulfito de magnésio:



- Separação por hidrólise do complexo celulose-lenhina;
- Hidrólise adicional das hemiceluloses a compostos mais simples, e arrastamento dos compostos estranhos à madeira.

As unidades de digestão são aquecidas com vapor que circula em tubagens circundantes, a temperaturas que variam entre 170 e 176°C e a pressões entre 5 e 10 kgf.cm⁻². A operação de digestão demora entre 6 a 12h.

7. A mistura da digestão passa para um tanque de grandes dimensões com um fundo falso e equipado com meios de lavagem da pasta com água. O lixiviado da digestão (ou licor fino), diluído e de cor vermelha, passa por evaporadores que o concentram, obtendo-se duas correntes: o licor grosso que é queimado numa caldeira de recuperação de vapor, ou reintroduzido no processo; e o condensado que é tratado como efluente líquido numa ETAR. Os compostos de enxofre e de magnésio são recuperados e incorporados no biossulfito;

8. A pasta é crivada, passando por uma série de crivos para a retenção de nós e de outros pedaços de madeira que não reagiram, sendo depois submetida a centrifugação;
9. Seguidamente, a pasta é branqueada;
10. Após a realização das etapas anteriores, é feita uma nova lavagem e se a pasta for destinada a consumo longínquo, é seca e enfardada.

De acordo com Maia, 2001 (citado por Silva, 2006) depois de obtida a pasta, procede-se ao fabrico do papel, que é uma etapa relativamente simples. Parte-se de uma suspensão diluída de pasta como matéria-prima, que após receber os aditivos adequados, é lançada sobre uma tela transportadora que drena e retira a água em excesso, dando assim origem à folha de papel.

1.3 Objectivo do estudo

Grande parte das indústrias gera efluentes líquidos com elevada carga orgânica, devido à natureza das matérias-primas e dos processos utilizados. Estes efluentes são fontes de poluição, mas também podem ser aproveitados para a exploração de recursos.

A indústria de pasta para papel pelo processo do sulfito produz um efluente líquido, designado por condensado, que é constituído maioritariamente por ácido acético. A este efluente adiciona-se melaço para promover a estabilização do processo biológico utilizado para o seu tratamento (reactor anaeróbio à escala industrial) e minimizar o efeito inibitório da comunidade microbiológica.

O melaço, rico em hidratos de carbono, conduz à revitalização dos microrganismos anaeróbios acidogénicos e acetogénicos, proporcionando um equilíbrio dinâmico entre as várias espécies microbiológicas dentro do reactor, conferindo ao processo anaeróbio uma maior biodiversidade e, consequentemente uma maior capacidade de aclimação a choques inibitórios, o que se tem traduzido a longo prazo no aumento da estabilidade do processo de tratamento.

O tratamento biológico é o processo normalmente escolhido para realizar o tratamento de um efluente orgânico tendo em consideração a sua viabilidade técnica, simplicidade e economia. Neste contexto, este tipo de tratamento pode dar origem a uma fonte de energia, como é o caso actualmente adoptado na unidade industrial (produção de metano), ou a produtos passíveis de serem utilizados como matéria-prima noutros

processos (nomeadamente produção de biopolímeros), ao mesmo tempo que diminuem o grau de poluição do efluente.

A implementação de técnicas de recuperação e valorização das correntes de condensado e melaço irá beneficiar a redução dos custos relativos ao tratamento do condensado produzido na unidade fabril devido à diminuição da quantidade de poluição, o que conduzirá no futuro a um balanço económico positivo.

O objectivo principal deste trabalho é o estudo do processo de pré-acidificação do melaço utilizado na estabilização do tratamento anaeróbio existente numa indústria de pasta para papel tendo em vista a sua junção posterior à corrente de condensado de modo a otimizar o processo de valorização desta corrente, nomeadamente a obtenção de compostos que possam servir para a produção de biopolímeros (ácidos voláteis).

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

2.1 Digestão anaeróbia

A evolução da industrialização tem originado elevadas quantidades de águas residuais ricas em matéria orgânica. Se estas forem tratadas convenientemente podem ser uma fonte de energia alternativa, diminuindo assim alguns dos impactes ambientais gerados pela industrialização (Rajeshwari *et al.*, 1999).

As indústrias que utilizam produtos químicos nos seus processos de fabrico dão origem a efluentes que devido à sua complexa natureza e à presença de compostos recalcitrantes, como metais pesados e sulfatos, são difíceis de tratar (Mohan *et al.*, 2005). Como consequência, têm sido feitos grandes investimentos no tratamento destes efluentes e a solução ideal, em termos de protecção do ambiente, é o tratamento biológico dos efluentes por via anaeróbia, seguido de um pós-tratamento se o efluente tratado não possuir os níveis de qualidade impostos pela legislação para a sua descarga no meio receptor (Brewer, 1988; Wahaab e El-Awady, 1999; Rajeshwari *et al.*, 1999).

Na última década, assistiu-se a grandes avanços no desenvolvimento da tecnologia relativa aos processos anaeróbios, tendo havido um enorme desenvolvimento de reactores de alta carga, nomeadamente naqueles onde a biomassa é fixa por adesão a suportes (Iza *et al.*, 1991; citados por Alves, 1998). Nestes reactores, é possível tratarem-se efluentes com cargas orgânicas até $24 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e velocidades de escoamento de $2\text{-}3 \text{ m.h}^{-1}$, com baixos tempos de retenção hidráulicos (Lettinga, 1995, citado por Rajeshwari *et al.*, 1999).

A eficiência do tratamento em reactores anaeróbios depende das características do efluente, nomeadamente da presença de alguns iões (Zhang e Takaaki, 1996; Mudrak e Kunst, 1986, citado por Rajeshwari *et al.*, 1999) e a presença de compostos tóxicos, tais como o fenol (Fang e Chan, 1997, citado por Rajeshwari *et al.*, 1999). A temperatura e o pH também afectam o desempenho do processo biológico, influenciando o grau de acidificação do efluente e a formação de produtos resultantes do tratamento anaeróbio (Dinopoulou *et al.*, 1988 citado por Rajeshwari *et al.*, 1999).

Seguidamente, são apresentadas algumas vantagens dos sistemas de tratamento anaeróbio, relativamente aos sistemas de tratamento aeróbio:

- Produzem baixas quantidades de lamas;
- Não necessitam de arejamento, o que conduz a um menor consumo de energia;

- Permitem o aproveitamento de energia, devido à produção de biogás (mistura de metano e dióxido de carbono) (Kelleher *et al.*, 2000; Delée *et al.*, 1998; Ghosh e Pohland, 1974 e Staikenburg, 1997 citado por Chen *et al.*, 2008);
- Baixa necessidade de nutrientes;
- Permitem a transformação de compostos orgânicos (quando estão adaptados) e estes respondem rapidamente à adição de substrato (Metcalf & Eddy, 2003).

Estes sistemas de tratamento também possuem algumas desvantagens relativamente aos sistemas aeróbios (Metcalf & Eddy, 2003):

- Necessitam de alguma alcalinidade;
- Não permitem a remoção de azoto e fósforo;
- São facilmente perturbados pela presença de substâncias tóxicas;
- Produzem odores desagradáveis e gases corrosivos;
- Necessitam de um maior período inicial para o desenvolvimento da biomassa necessária ao processo de tratamento;
- O efluente após tratamento anaeróbio necessita, por vezes, de um tratamento aeróbio para cumprir os parâmetros de descarga no meio receptor;
- É mais sensível a temperaturas adversas.

Um sistema de tratamento anaeróbio é também mais complexo e dinâmico, comparado com um sistema de tratamento aeróbio (Venkata *et al.*, 2005).

De acordo com Switzenbaum (1995), o maior progresso na aplicação do processo de digestão anaeróbia ocorreu quando se começou a perceber que nos reactores anaeróbios é possível manterem-se elevados tempos de retenção de sólidos (com concentrações elevadas de biomassa activa), e obterem-se boas eficiências e estabilidade do processo para baixos tempos de retenção hidráulicos.

Lettinga, em 1995, (citado por Alves, 1998) salientou as vantagens de segmentar o processo de digestão anaeróbia em vários módulos, no sentido de favorecer o desenvolvimento de consórcios bacterianos específicos em cada módulo, capazes de realizar cada etapa do processo de uma forma mais eficiente e com maior estabilidade.

2.2 Microbiologia e bioquímica do processo de digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo biológico que envolve a degradação e estabilização de compostos orgânicos por microrganismos, na ausência de oxigénio. Os compostos biologicamente degradáveis são convertidos em biogás – metano e dióxido de carbono (Switzenbaum, 1995; Mohan *et al.*, 2005; Metcalf & Eddy, 2003; Chen *et al.*, 2008).

A microbiologia e a bioquímica do processo de degradação anaeróbia são muito mais complexas do que as do processo aeróbio, devido à maior diversidade de caminhos metabólicos disponíveis para a comunidade anaeróbia. De facto, a degradação anaeróbia da matéria orgânica a metano e dióxido de carbono, envolve uma cadeia sequencial de percursos metabólicos e requer a acção combinada e coordenada de diferentes grupos tróficos de bactérias anaeróbias (Henze e Harremões, 1983; Zeikus, 1980; citado por Alves, 1998).

As bactérias intervenientes no processo de digestão anaeróbia diferem consideravelmente umas das outras em termos de necessidades nutricionais, tolerância a valores distintos de pH e apresentam fisiologias, taxas de crescimento, cinéticas reaccionais e respostas a condições ambientais adversas e distintas (Demirel e Yenigün, 2002; Yang *et al.*, 2003; Demirel e Chen, 2005; Pohland e Ghosh, 1971; citado por Chen *et al.*, 2008).

McCarty (1964), inicialmente considerou que o processo de digestão anaeróbia se dividia em duas etapas, acidogénese e metanogénese. Mas este processo tem-se tornado cada vez mais complexo e actualmente é possível distinguir pelo menos sete etapas, assinaladas na Figura 2.1 (Alves, 1998).

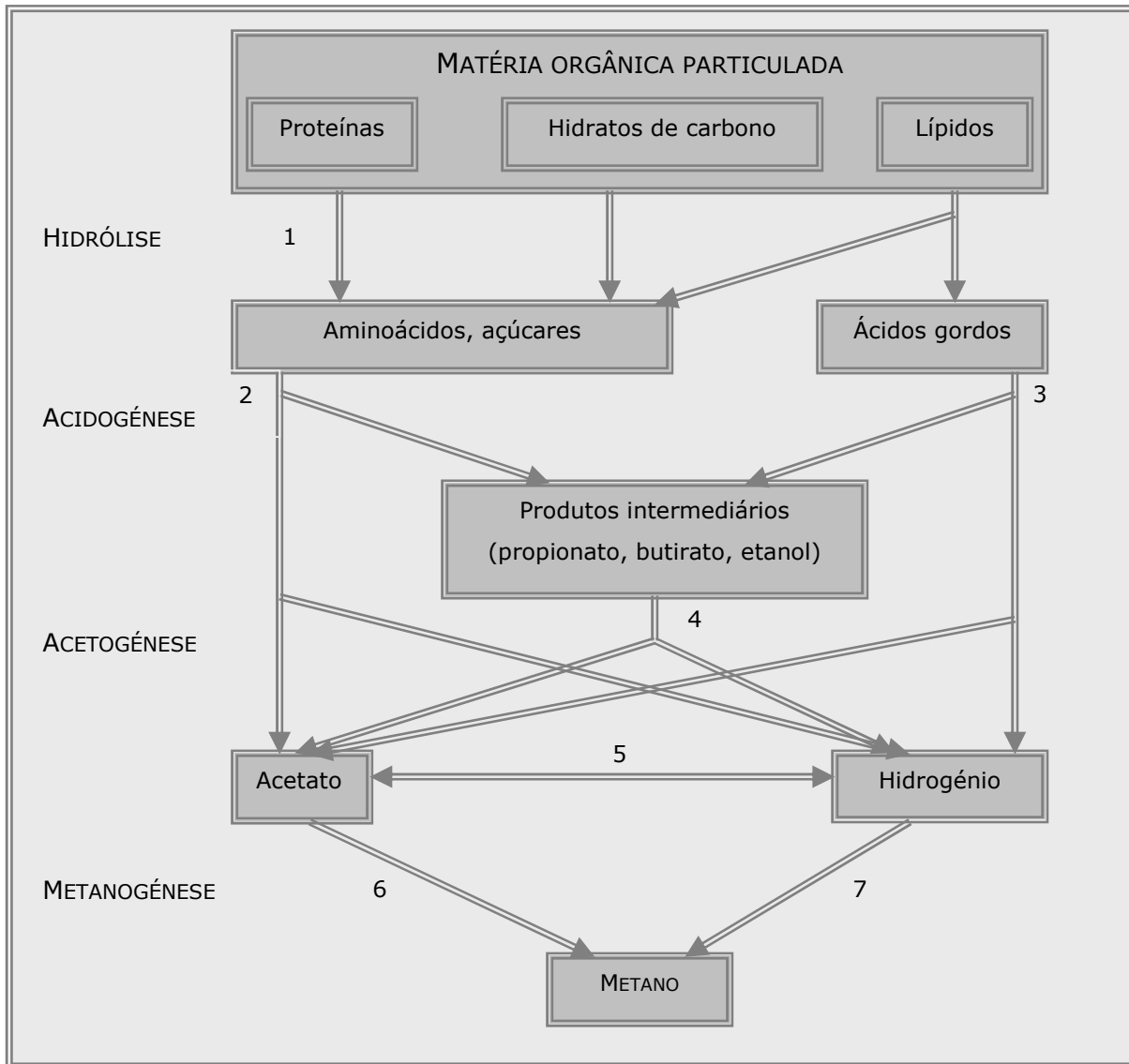


Figura 2.1 – Esquema do processo de digestão anaeróbica (adaptado de Gujer e Zehnder, 1983; citado por Alves, 1983).

1. Hidrólise de biopolímeros incluindo proteínas, hidratos de carbono e lípidos que são convertidos nos seus monómeros, respectivamente aminoácidos, açúcares e ácidos gordos de cadeia longa;
2. Fermentação de aminoácidos e açúcares;
3. Oxidação anaeróbica dos ácidos gordos de cadeia longa;
4. Oxidação anaeróbica dos produtos intermediários (ácidos voláteis, com excepção do acetato) a acetato e hidrogénio;

5. Homoacetogénese;
6. Conversão de acetato a metano pelas bactérias metanogénicas;
7. Conversão do hidrogénio a metano pelas bactérias metanogénicas hidrogenotróficas.

As sete etapas referidas anteriormente podem ser agrupadas em quatro sequências de degradação principais do processo de digestão anaeróbia, referidas na figura anterior (hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese) e descritas posteriormente.

2.2.1 Hidrólise

O primeiro passo da degradação anaeróbia consiste na hidrólise de compostos orgânicos complexos, tais como hidratos de carbono, proteínas e lípidos, que são transformados em compostos solúveis mais simples, como aminoácidos, açúcares e ácidos orgânicos, através de enzimas extracelulares excretadas pelas bactérias facultativas (Annachhatre, 1996; Fuentes *et al.*, 2008). Nesta etapa, a solubilização de compostos insolúveis, tais como lenhina e material celulósico, constitui um dos passos limitantes do processo de digestão anaeróbia (Hobson, 1983, citado por Grobicki, 1997). A hidrólise destes compostos influencia o nível de carbono necessário para a produção de biogás, assim como o tamanho das partículas, proporção de nutrientes e de material inerte. Para aumentar o rendimento da produção de biogás, geralmente submetem-se os efluentes ricos em compostos insolúveis a um pré-tratamento (Bhattacharyya *et al.*, 2008).

Nesta etapa está envolvida uma grande diversidade de espécies de bactérias, que pertencem ao grupo trófico das bactérias hidrolíticas aeróbias, anaeróbias facultativas ou estritamente anaeróbias (Annachhatre, 1996; Grobicki, 1997).

2.2.2 Acidogénese

Os compostos originados durante a hidrólise são posteriormente degradados, por microrganismos acidogénicos, em ácidos orgânicos voláteis (AOV's). Os principais produtos formados nesta etapa são o acetato, o propionato e o butirato (Annachhatre, 1996; Fuentes *et al.*, 2008).

A população acidogénica representa cerca de 90% da população bacteriana total presente nos digestores anaeróbios e é constituída maioritariamente por bactérias fermentativas anaeróbias obrigatórias, sendo algumas anaeróbias facultativas. O número e a diversidade de espécies bacterianas acidogénicas envolvidas no processo

de digestão anaeróbia dependem muito da composição do substrato (Mah e Sussman, 1968; Zeikus, 1980; Britz *et al.*, 1994; citado por Alves, 1998).

Os produtos resultantes desta etapa são fundamentais para o desempenho de todo o processo, pois podem afectar a eficiência e a estabilidade da metanogénese (Rem e Wang, 1994, citado por Wang *et al.*, 2009).

2.2.3 Acetogénese

A acetogénese é uma etapa importante, que tem por objectivo produzir, a partir dos produtos obtidos na etapa anterior, acetato, dióxido de carbono e hidrogénio, por acção das chamadas bactérias sintróficas ou produtoras obrigatórias de hidrogénio (OHPA – Obligate Hydrogen Producing Acetogens) (O' Flaherty *et al.*, 2006; Fuentes *et al.*, 2008).

Em condições normais estas transformações são termodinamicamente desfavoráveis, só sendo possíveis com uma contínua remoção de hidrogénio. Geralmente, tal é assegurado pelas bactérias metanogénicas hidrogenotróficas ou, no caso de existir sulfato no meio, pelas bactérias sulfato-redutoras, por meio de um processo vulgarmente designado de "transferência de hidrogénio inter-espécies" (Dolfing, 1988; citado por Ribeiro, 1999). Este processo, realizado por uma associação sintrófica de microrganismos produtores de hidrogénio que apenas crescem na presença de outros que consomem esse mesmo metabolito permite tornar a acetogénese termodinamicamente favorável (Ribeiro, 1999).

2.2.4 Metanogénese

Nesta última etapa do processo de digestão anaeróbia o metano é formado a partir da redução de H_2/CO_2 e da descarboxilação do ácido acético (O' Flaherty *et al.*, 2006). De acordo com Solera (2008) aproximadamente 70% do metano provem do acetato.

As bactérias metanogénicas pertencem ao reino das *Arqueabactérias*, sendo este o grupo trófico especializado envolvido neste último passo, que metaboliza os produtos finais das reacções anteriores para formar metano (Pereira, 2003). As bactérias metanogénicas acetoclasticas são consideradas a espécie mais importante que intervém nesta etapa (O' Flaherty *et al.*, 2006).

A utilização de hidrogénio ou formato para produzir metano é vulgarmente referida como metanogénese hidrogenotrófica. As bactérias hidrogenofílicas controlam o potencial redox do meio, mantendo a concentração de hidrogénio em níveis baixos, condicionando a acetogénese sintrófica. Este grupo trófico inclui um elevado número

de espécies dentro de 5 ordens no reino *archaea* (Boone *et al.*, 1993, citado por Pereira, 2003).

2.2.5 Factores ambientais

2.2.5.1 Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros que mais influencia o processo de digestão anaeróbia. Geralmente, consideram-se três gamas de temperatura (T): gama psicrófila ($T < 20^{\circ}\text{C}$), gama mesófila ($20 < T < 42^{\circ}\text{C}$) e gama termófila ($T > 42^{\circ}\text{C}$) (Hulshoff, 1995 citado por Rajeshwari *et al.*, 1999).

A temperatura mesófila tem sido adaptada nos sistemas de tratamento por digestão anaeróbia devido ao seu desempenho operacional. Enquanto que, a temperatura termófila é mais utilizada devido ao facto de permitir a destruição de microrganismos patogénicos e uma boa separação entre a fracção sólida e líquida (Buhr e Andrews, 1977; Krugel *et al.*, 1998; Rimkus *et al.*, 1982, citado por Kim *et al.*, 2002).

Os sistemas termofílicos suportam efluentes com elevadas cargas orgânicas, têm uma taxa de crescimento superior à dos sistemas mesofílicos (Harris e Dague, 1993; Zinder *et al.*, 1984 citados por Kim *et al.*, 2002) e a taxa de produção de metano é superior (Gunnerson e Stuckey, 1986). Contudo, a utilização de sistemas termofílicos dá origem a um sobrenadante com baixa qualidade e possui fraca estabilidade quando sujeito a elevadas concentrações (Kugelman e Guida, 1989, citado por Kim *et al.*, 2002).

Dos microrganismos existentes no interior do reator, as bactérias metanogénicas são os mais sensíveis a mudanças de temperatura. Porém, todos os microrganismos são moderadamente resistentes a pequenas variações de temperatura, conseguindo ultrapassar o “choque” após duas horas e voltar rapidamente à taxa normal de produção de gás, assim que a temperatura é restabelecida (Gunnerson e Stuckey, 1986). As bactérias metanogénicas apresentam crescimento máximo a temperaturas entre 30 e 38°C, na gama mesófila e entre 49 e 57°C, na gama termófila (Alves, 1998).

Em sistemas anaeróbios a operar a temperaturas termofílicas, os microrganismos toleram uma variação de (\pm) 0,5°C, enquanto em sistemas a operar a temperaturas mesofílicas toleram uma variação de (\pm) 2°C. Variações fora dos intervalos referidos podem provocar efeitos adversos nos microrganismos (Gunnerson e Stuckey, 1986).

2.2.5.2 pH

As reacções que ocorrem no processo de digestão anaeróbia são extremamente dependentes dos valores de pH. De acordo com Alexiou *et al.*, 1994 (citado por Guerreiro *et al.*, 1999) o valor final de pH depende das condições ambientais impostas ao reactor e da natureza do efluente.

As bactérias metanogénicas são muito sensíveis aos valores de pH (Gunnerson e Stuckey, 1986), em que os valores de pH óptimo se situam entre 6,8 e 7,2 (Mudrak e Kunst, 1986, citado por Rajeshwari *et al.*, 1999). As bactérias acidogénicas elegem valores de pH ácido (Mudrak e Kunst, 1986, citados por Rajeshwari *et al.*, 1999) e são muito toleráveis a variações de pH. Os valores de pH podem baixar de alcalino para ácido através da produção de CO₂ e ácidos orgânicos (Delée *et al.*, 1998). Um valor de pH muito baixo pode contribuir para a cessação do processo de digestão anaeróbia (Gunnerson e Stuckey, 1986).

No processo de digestão anaeróbia os valores de pH devem situar-se entre 6,8 e 7,2, de modo a evitar-se a acumulação de AOV's (Rajeshwari *et al.*, 1999) e no caso de não se pretender ficar apenas pela etapa da acidificação.

Gunnerson e Stuckey (1986) referem que existem dois métodos para corrigir os desequilíbrios dos valores de pH, nomeadamente quando estes são baixos. O primeiro consiste em interromper o fornecimento de alimentação ao reactor, para permitir que as bactérias metanogénicas tenham tempo para reduzir a concentração de ácidos orgânicos acumulados e deste modo aumentar os valores de pH até ao nível pretendido (6,8). Consequentemente, a actividade das bactérias fermentativas irá diminuir, pois não lhes é fornecido alimento, deixando estas de produzir ácidos. Quando os valores de pH estiverem no nível pretendido pode-se voltar a fornecer alimentação de modo gradual para evitar que os valores de pH voltem a diminuir. O segundo método envolve a adição de produtos químicos para aumentar os valores de pH. Uma vantagem deste método é o facto dos valores de pH estabilizarem imediatamente após a adição do produto químico. Geralmente, utiliza-se hidróxido de cálcio (cal), pois o hidrogeno carbonato de sódio é mais caro, apesar de prevenir a precipitação do carbonato de cálcio. Também se utiliza amónia, mas neste caso deve-se ter um cuidado redobrado para evitar a toxicidade dos microrganismos a este composto. A diminuição da quantidade de alimento fornecido e a adição de produtos químicos para aumentar os valores de pH, pode ser necessária em alguns casos.

A existência de bicarbonato na solução pode prevenir a ocorrência de efeitos adversos nos microrganismos metanogénicos, evitando que os valores de pH fiquem muito

baixos devido à existência de ácidos. Uma concentração elevada de bicarbonato no interior do reactor permite manter os valores de pH em equilíbrio, evitando-se assim grandes alterações nos seus valores (Gunnerson e Stuckey, 1986).

2.2.5.3 Nutrientes

A existência de iões nos reactores anaeróbios é bastante importante, porque pode afectar a estabilidade dos reactores e o processo de granulação, tal como acontece no reactor UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) (Rajeshwari *et al.*, 1999).

Os microrganismos que intervêm no processo de digestão anaeróbia necessitam de micronutrientes (ferro, níquel, cobalto, zinco, manganês e cobre) e macronutrientes (azoto, fósforo, potássio, enxofre, cálcio e magnésio), para um crescimento óptimo. Todavia, todos estes nutrientes são importantes em baixas concentrações e em que a sua falta pode provocar efeitos adversos no crescimento dos microrganismos e no desempenho das suas funções (Rajeshwari *et al.*, 1999). Os macronutrientes podem não estar presentes no efluente em concentrações suficientes para o bom desempenho do tratamento, pelo que terá de se adicionar ao efluente um suplemento rico em nutrientes numa razão de 100:2,5:0,5 (C:N:P), para melhorar a produção de metano (Hulshoff, 1995; Somayaji, 1992, citado por Rajeshwari *et al.*, 1999).

Um nutriente essencial ao desenvolvimento de um microrganismo, pode-se tornar tóxico se for fornecido a elevadas concentrações juntamente com o substrato. O azoto é um nutriente essencial e dado isto, é importante fornecer-lo nas quantidades adequadas para evitar efeitos tóxicos.

2.2.5.4 Toxicidade e inibição

As substâncias tóxicas são muitas vezes a principal causa do insucesso do processo de digestão anaeróbia, estando normalmente presentes nas águas residuais a tratar. O conhecimento do grau de toxicidade, da origem e dos possíveis contaminantes presentes numa água residual é primordial para a eficiência do tratamento anaeróbio (Chen *et al.*, 2008).

Uma substância é inibidora/tóxica se provocar mudanças adversas na população microbiana ou inibir o crescimento bacteriano. A inibição/toxicidade é indicada por uma diminuição em estado estacionário, da produção de metano e um aumento da acumulação de ácidos orgânicos (Chen *et al.*, 2008).

Para controlar e ajustar o modo de operação, de modo a prevenir os efeitos tóxicos, é importante identificar a inibição nas suas fases iniciais. Os dois indicadores de inibição são: a redução da produção de metano ao longo do tempo, indicada por duas ou mais diminuições consecutivas superiores a 10% por dia, com carga orgânica constante e o aumento da concentração de ácidos voláteis ao longo do tempo, nomeadamente quando a sua concentração excede os 250 a 500 mgHAc.L⁻¹ (Gunnerson e Stuckey, 1986).

A amónia é produzida a partir da degradação biológica da matéria azotada, principalmente sob a forma de proteínas e ureia. A amónia livre é considerada a principal causa da inibição do processo de digestão anaeróbia (Kayhanian, 1999; citado por Chen *et al.*, 2008).

De entre os quatro principais tipos de bactérias intervenientes no processo de digestão anaeróbia, as bactérias metanogénicas são as menos tolerantes, podendo mesmo cessar o seu crescimento devido à presença de amónia. Existem algumas contradições na literatura quanto à sensibilidade das bactérias metanogénicas acetoclásticas e hidrogenotróficas. Baseando-se na produção de metano e na taxa de crescimento biológico, verificou-se que o efeito inibidor da amónia é mais forte nos microrganismos metanogénicos acetoclásticos do que nos hidrogenotróficos (Chen *et al.*, 2008).

O sulfato é um composto inibidor do processo e constituinte comum das águas residuais industriais (O'Flaherty *et al.*, 1998; citado por Chen *et al.*, 2008). Em condições anaeróbias, o sulfato é reduzido a sulfureto, por acção de bactérias sulfato redutoras. Como resultado podem ocorrer dois níveis de inibição: supressão da produção de metano devido à competição das bactérias sulfato redutoras por substratos orgânicos e inorgânicos e toxicidade causada aos diferentes grupos tróficos anaeróbios devido à formação de ácido sulfídrico (Chen *et al.*, 2008).

Elevados valores de sais podem causar desidratação das células dos microrganismos devido à pressão osmótica (Baere *et al.*, 1984; citado por Chen *et al.*, 2008). Os iões metálicos, tais como sódio, potássio, cálcio e magnésio estão presentes nos efluentes podendo provocar inibição do processo de digestão anaeróbia. Contudo, os nutrientes são essenciais ao crescimento microbiano e podem afectar a taxa de crescimento específico. É importante que existam esses iões em concentrações moderadas para estimular o crescimento microbiano, pois em quantidades elevadas podem fazer abrandar o crescimento e em quantidades extremamente excessivas podem causar grave inibição ou toxicidade (Soto *et al.*, 1993; citado por Chen *et al.*, 2008).

Alguns metais pesados são tóxicos para os microrganismos anaeróbios, mesmo em baixas concentrações, podendo matá-los ou inibir o seu metabolismo (Mosey *et al.*, 1971; citado por Gunnerson e Stuckey, 1986). Os metais pesados mais comuns são o crômio, ferro, cobalto, cobre, zinco, cádmio e níquel (Jin *et al.*, 1998; citado por Chen *et al.*, 2008). De modo a evitar a toxicidade dos metais pesados, os produtos químicos à base de sulfatos formam compostos complexos não-tóxicos ou precipitados insolúveis (Gunnerson e Stuckey, 1986).

Uma grande variedade de substâncias orgânicas pode também inibir o desenvolvimento de processos anaeróbios. Dessas substâncias fazem parte compostos alifáticos halogenados, aromáticos, clorofenóis, ácidos gordos de cadeia longa e compostos à base de lenhina. A toxicidade das substâncias orgânicas depende da concentração e tempo de exposição ao tóxico, tipo de alimentação e temperatura (Chen *et al.*, 2008).

2.3 Aplicação da fase acidogénica do processo anaeróbio

A etapa da acidogénese do processo de digestão anaeróbia utilizado como pré-tratamento favorece alguns grupos tróficos (como os microrganismos acidogénicos), mas é inibitória para outros (microrganismos metanogénicos), pondo em causa o correcto funcionamento dos sistemas anaeróbios (Yang *et al.*, 2003). Como resultado, surgiu o processo de digestão anaeróbia em duas etapas: 1ª etapa, pré-tratamento, associada à hidrólise/acidogénese e a 2ª etapa associada à acetogénese/metanogénese (Fang e Yu, 2002).

A capacidade das bactérias acidogénicas utilizarem como substratos algumas substâncias consideradas persistentes em condições aeróbias, tem motivado a realização de vários estudos no âmbito da acidogénese como uma fase de pré-tratamento que antecede um tratamento biológico aeróbio. Exemplo de um desses estudos foi o realizado por Oktem *et al.* (2006) com efluentes da indústria farmacêutica, que possuem benzeno e seus derivados, cianatos e clorofórmio, entre outros compostos. Estes efluentes são considerados dificilmente biodegradáveis em condições aeróbias.

Como já referido, os grupos tróficos intervenientes no processo de digestão anaeróbia diferem consideravelmente uns dos outros, assim as condições que são favoráveis à acidogénese (baixos TRH e baixos valores de pH) são inibidoras para os microrganismos metanogénicos (Demirer e Chen, 2005). Para ultrapassar estes problemas alguns autores propuseram a separação física dos microrganismos intervenientes na primeira fase da digestão anaeróbia (hidrólise/acidogénese), dos microrganismos intervenientes na segunda fase (acetogénese/metanogénese) (Pohland e Gosh, 1971; citados por Demirel e Yenigün, 2002; Demirer e Chen, 2003). A separação em duas fases, relativamente ao desenvolvimento do processo de digestão anaeróbia num só reactor (numa só fase), permite proporcionar as condições necessárias aos diferentes grupos de microrganismos: aumenta a estabilidade do processo, pois permite controlar a fase da acidificação de modo a prevenir excessos de cargas e o desenvolvimento de compostos tóxicos, que podem prejudicar as etapas seguintes; e protege os microrganismos metanogénicos dos choques de pH e de cargas aplicadas (Demirer e Chen, 2003).

A aplicabilidade do processo de digestão anaeróbia em duas fases tem vindo a ser estudado e aplicado a uma grande diversidade de efluentes, como se pode observar na Tabela 2.1, em que todos os estudos foram realizados à escala laboratorial.

Tabela 2.1 – Desempenho do sistema de duas fases no processo de digestão anaeróbia (adaptado de Demirel e Yenigün, 2002).

Tipo de reator	Origem do substrato	TRH (h)	Carga orgânica (gCQO. (L.d) ⁻¹)	Gama de temperatura	Eficiência de remoção (%)
Contacto	Confeitaria	166	-	Mesofílica	50 (CQO)
CSTR	Óleo de palma	-	-	Mesofílica	85 (CQO)
CSTR+Filtro anaeróbio	Bebidas	177,6	-	Mesofílica	96 (CQO)
CSTR+UASB	Café solúvel	12	16	Mesofílica/ Termofílica	77 (CQO)
CSTR	Melaço	-	-	Termofílica	65 (CQO)
CSTR+digestor de fluxo ascendente	Lamas residuais urbanas	-	-	Mesofílica	53 (SV)
CSTR	Resíduos sólidos urbanos	-	-	Mesofílica/ Termofílica	83,5 (SV)
Filtro anaeróbio+ UASB	Pasta de papel	21	11	Mesofílica	90 (CQO)
CSTR+Filtro anaeróbio	Leite	48	5	Mesofílica	90 (CQO)

Têm sido realizados estudos em que se considera a acidogénese como um pré-tratamento de um processo metanogénico. Um desses estudos foi realizado por Ahn *et al.* (2001), no qual se pretendeu tratar um efluente proveniente de uma fábrica de cerveja. O efluente numa primeira fase foi sujeito a uma pré-acidificação num reator do tipo UASB e posteriormente foi transferido para um reator, também UASB, para ser sujeito ao processo de metanogénese. Para além disso, a etapa da acidogénese pode ser utilizada como um processo de uma só fase para o tratamento de efluentes, como é o caso de um estudo apresentado no ponto seguinte. Esta etapa também é utilizada para a obtenção de substratos que podem servir para a produção de polihidroxicanoatos (PHAs), em que um exemplo destes estudos é apresentado no ponto 2.2.2.

2.3.1 A acidogénese anaeróbia no tratamento de efluentes

A etapa da acidogénese tem sido aplicada no tratamento de efluentes ricos em gelatina (proteína rica em tecido conjuntivo de animais), tendo os resultados obtidos

mostrado que o pH é um parâmetro essencial para a eficiência do tratamento acidogénico, assim como a distribuição dos produtos obtidos. Para além disso, verificou-se que a hidrólise da gelatina é reprimida pela presença da glicose, porque as bactérias hidrolíticas preferem este substrato (Breure *et al.*, 1986 citado por Fang e Yu, 2002).

Fang e Yu (2002) estudaram a influência do tempo de retenção hidráulico (TRH) e da concentração de gelatina presente no efluente, no processo da sua acidificação, sob condições mesofílicas. O estudo foi realizado durante 412 dias, num reactor anaeróbio de fluxo ascendente com um volume de 2,8 L. No efluente sintético a única fonte de carbono adicionada foi a gelatina, o reactor operou a um pH de 5,5 e a uma temperatura de 37°C. As lamas adicionadas ao reactor para o arranque vieram de um reactor que tratava efluentes de lacticínios sob condições metanogénicas e a concentração inicial adicionada foi de 10,8 gVSS.L⁻¹. O estudo dividiu-se em duas fases: na primeira manteve-se o CQO do influente constante, igual a 4 gCQO.L⁻¹, e o TRH foi diminuindo de 24h para 16, 12, 8, 6 e 4h; na segunda fase manteve-se o TRH igual a 12h e aumentou-se o CQO de 2 gCQO.L⁻¹, para 9, 15, 20 e por último 30 gCQO.L⁻¹. O reactor operou para cada variação do TRH e de CQO durante 33-44 dias.

Pelos resultados obtidos verificou-se que a degradação da gelatina aumenta com o aumento do TRH de 84,1% (4h) para 89,6% (24h), mas diminui quando se aumenta a concentração de gelatina no influente de 65,2% (2 gCQO.L⁻¹) para 51,9% (30 gCQO.L⁻¹). A produção de Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV's) e álcoois diminuem com o TRH de 0,33 g.(gVSS.d)⁻¹ (4h) para 0,15 g.(gVSS.d)⁻¹ (24h), mas aumentam com o aumento da carga orgânica no influente de 0,10 g(gVSS.d)⁻¹ (4 gCQO.L⁻¹) para 0,58 g(gVSS.d)⁻¹ (30 gCQO.L⁻¹). Os produtos finais obtidos na acidogénese em maior quantidade são o acetato, propionato e butirato, apenas 4,5-7,8% do CQO presente no influente é convertido em hidrogénio e metano. Cheong (2006) considera que o hidrogénio obtido nesta etapa pode ser uma alternativa aos combustíveis fósseis.

Noutro trabalho realizado por Yu e Fang (2003), estes autores verificaram que a temperatura também influencia a eficiência de degradação da gelatina, o grau de acidificação e a taxa de AOV's e álcoois, porém consideram que este parâmetro tem menor influência do que o pH.

2.3.2 A acidogénese anaeróbia para obtenção de compostos valorizáveis

A acidogénese é uma das fases que compõem o processo de digestão anaeróbia de compostos orgânicos, permitindo a formação de ácidos orgânicos voláteis (AOV's) que podem servir de substrato para a produção de polihidroxialcanoatos (PHA). Estes poliésteres são assim gerados a partir de recursos renováveis e são completamente biodegradáveis. Devido às suas propriedades os PHA's poderão vir a substituir os produtos químicos à base de petróleo utilizados na produção de plásticos (Bengtsson *et al.*, 2008).

Se os valores de pH no reactor acidogénico não forem controlados, podem influenciar a composição dos AOV's e estes por sua vez irão influenciar a composição dos polímeros produzidos, significando que a composição dos polímeros pode ser manipulada simplesmente pelos valores de pH no interior do reactor (Albuquerque *et al.*, 2007).

Bengtsson *et al.* (2008) realizaram um estudo no qual analisaram a capacidade de quatro efluentes (três de indústrias de pasta e papel e um de uma indústria de lacticínios – soro de queijo parmesão) para converter a matéria orgânica em AOV's, na etapa da acidogénese, para posteriormente servir de substrato para a produção de PHA's.

Dois dos efluentes da indústria de pasta e papel foram sujeitos a valores de pH constantes e iguais a 6. O outro efluente da indústria de pasta e papel e o da indústria de lacticínios (soro de queijo parmesão) foram sujeitos a valores de pH que variaram de 3,5 a 6, com um tempo de retenção hidráulico variável de 8 a 95h. Verificaram que os quatro efluentes produziam uma quantidade significativa de AOV's, nomeadamente acetato, propionato e butirato. Contudo, a composição dos AOV's, do efluente da indústria de pasta e papel e o da indústria de lacticínios foi significativamente afectada pelo tempo de retenção hidráulico e pH. Nestes dois últimos efluentes, observou-se que, quando o tempo de retenção foi de 10h, a produção de butirato diminuiu e a produção de propionato aumentou. Relativamente à influência do pH no efluente de lacticínios constatou-se que quando este passou de 5,25 para 6 a produção de acetato e butirato diminuiu e a produção de propionato aumentou. No efluente da indústria de pasta de papel à medida que o pH aumentou de 3,5 até 6 a produção de butirato e propionato foi aumentando.

2.4 Influência dos parâmetros operacionais na etapa da acidogénese

A eficiência de remoção de matéria orgânica e a estabilidade dos sistemas anaeróbios depende da satisfação dos requisitos ambientais dos microrganismos e das condições de operação impostas aos reactores. Na literatura os parâmetros operacionais que mais influenciam as etapas da digestão anaeróbia são: o pH, a temperatura e o tempo de retenção hidráulico (TRH) (Guerrero *et al.*, 1999; Demirel e Yenigün, 2002; Yang *et al.*, 2003).

Alguns autores consideram que o TRH é considerado o parâmetro chave para o desempenho da fase da acidificação, pois determina a eficiência de solubilização dos sólidos e o grau de acidificação (Dinopoulou *et al.*, 1988 e Chang *et al.*, 1989; citado por Guerrero *et al.*, 1999). Contudo, verifica-se que esta conclusão é controversa.

Demirel e Yenigün (2005), num estudo sobre a acidificação de efluentes de lacticínios, concluíram que o TRH afectava a distribuição de AOV's produzidos, pois à medida que o TRH diminuía, a produção de ácidos ia sendo cada vez maior. Em contra partida, num estudo realizado sobre a acidificação da lactose, Fang e Yu (2001), verificaram que a distribuição individual de AOV's não é sensível a variações do TRH, depende mais da concentração de lactose, valores de pH e temperatura do que propriamente do TRH.

Elefsiniotis e Oldham (citado por Demirel e Yenigün, 2002), verificaram que o TRS afecta ligeiramente a produção de AOV's, mas não afecta a degradação de matéria orgânica, dado este parâmetro não ser considerado um factor com muita relevância no processo de acidificação.

2.5 Estabilização do processo de digestão anaeróbia com a adição de uma fonte de carbono

De acordo com Silva (2006), o condensado tratado na unidade anaeróbia de uma indústria nacional de pasta de papel ao sulfito é maioritariamente constituído por ácido acético. Este ácido é por si só um intermediário do processo anaeróbio global, pelo que é aceitável deduzir que a comunidade microbiológica que utiliza o ácido acético como substrato está privilegiada – bactérias metanogénicas. Estes microrganismos

são os mais sensíveis, apresentam coeficientes cinéticos menores do que os outros microrganismos intervenientes no processo de digestão anaeróbia e, por isso deve-se fazer um controlo do processo global para o tratamento deste efluente baseado nos dados e pressupostos metanogénicos.

Dado o referido anteriormente, para o tratamento deste tipo de efluente, a comunidade metanogénica é escassa, e a biodiversidade dentro do reactor anaeróbio é pobre. Além disso, dada a elevada sensibilidade da biomassa que está adaptada à utilização de ácido acético, incorre-se o risco de má aclimação à presença de outras substâncias, como por exemplo substâncias tóxicas. Nestas circunstâncias, torna-se evidente uma eventual instabilidade do processo e dos microrganismos anaeróbios presentes, apesar de normalmente possuírem a capacidade de aclimação a concentrações inibitórias de muitos materiais, podendo não conseguir recuperar de choques tóxicos pontuais, o que originará elevados prejuízos.

Apesar do rigoroso controlo de correntes contaminantes na unidade industrial, pontualmente ocorrem contaminações, nomeadamente aquando da lavagem dos evaporadores, situação em que o condensado destinado ao digestor anaeróbio arrasta consigo algum teor de licor fino.

Verificou-se empiricamente que a adição de uma fonte externa de carbono (melaço) ao reactor anaeróbio permite alguma vantagem sobre a estabilidade do processo. A composição desta substância constituída maioritariamente por hidratos de carbono leva ao desenvolvimento de organismos acidogénicos, acetogénicos, para além de outros microrganismos metanogénicos. Desta forma, o melaço proporciona um equilíbrio dinâmico entre as várias espécies da comunidade microbológica, conferindo ao processo anaeróbio maior biodiversidade e, conseqüentemente, maior capacidade de aclimação aos vários choques inibitórios, o que se traduz no aumento da estabilidade do processo.

O melaço é um sub-produto da refinaria do açúcar. Possui na sua composição ácido láctico, glicerol, etanol, ácido acético (Wilkie *et al.*, 2000, citado por Sowmeyan e Swaminathan, 2008) e cerca de 2% melanóides (pigmentos de cor castanho escuro) (Kalavathi *et al.*, 2001, citados por Sowmeyan e Swaminathan, 2008), para além dos parâmetros enumerados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Composição do melaço da cana do açúcar (adaptado de Satyawali e Balakrishnan, 2008; Teclu *et al.*, 2009).

Parâmetro	Quantidade (%)
Água	17 - 25
Sucrose	30 - 40
Glucose	4 - 9
Frutose	5 - 12
Outros hidratos de carbono	5 - 5
Outras substâncias redutoras	1 - 5
Densidade	1,38 - 1,52
Sólidos Totais	75 - 88
Açúcares Totais	44 - 90
Proteína Bruta	2,5 - 4,5
Cinza	7 - 15
Cálcio	0,8
Fósforo	0,08
Potássio	2,4
Sódio	0,2
Cloro	1,4
Sulfato	0,5
Compostos azotados	2 - 6
Ácidos não azotados	2 - 8
Ceras, esteróis e fosfolípidos	0,1 - 1

O melaço é muito utilizado para promover a digestão (fermentação) de resíduos industriais, porque é considerado uma boa fonte externa de carbono (rico em hidratos de carbono e ácido acético (Najafpour e Shan, 2003)), para além de ser acessível economicamente (Miranda *et al.*, 1996; Najafpour e Shan, 2003; citado por Quan *et al.*, 2005; Teclu *et al.*, 2009).

É um substrato facilmente degradado sob condições anaeróbias e é muito utilizado na indústria alimentar (Ren *et al.*, 2006).

As bactérias fermentativas convertem facilmente a sucrose, contida no melaço, em dióxido de carbono, hidrogénio e ácidos gordos de cadeia curta. Posteriormente, as

bactérias metanogénicas e acetogénicas utilizam estes ácidos, como fonte de carbono, para o seu desenvolvimento (Teclu *et al.*, 2009).

Teclu *et al.* (2009) verificaram que quando se adiciona melaço, como fonte externa de carbono, os valores de pH aumentam o que significa que ocorre a oxidação do carbono orgânico (na forma de ácidos), aumentando assim a alcalinidade.

A presença de elevadas quantidades de ácidos orgânicos voláteis e a utilização de elevadas concentrações de melaço (que induzem o aparecimento de materiais dificilmente degradáveis, tais como produtos da caramelização) podem ser prejudiciais ao crescimento das bactérias metanogénicas (Teclu *et al.*, 2009).

2.6 Tecnologia MBBR

Os reactores do tipo MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) começaram a ser desenvolvidos na Noruega, nos finais dos anos 80 inícios dos anos 90 (Ødegaard *et al.*, 1994, 1999, citado por Rusten *et al.*, 2006).

O processo de tratamento MBBR promove o tratamento biológico de efluentes. Foi desenvolvido com base no processo convencional de lamas activadas e no processo de tratamento anaeróbio de leito fluidizado (Ødegaard *et al.*, 1994, citado por Chen *et al.*, 2007). De acordo com Rusten *et al.* (2006), este processo procurou incrementar as melhores características do processo de lamas activadas e do processo de biofiltros e deixar de lado as piores características de ambos.

Estes reactores têm um processo de operação contínuo, suportam uma elevada quantidade de biomassa, elevadas cargas de CQO (Carência Química de Oxigénio), toleram choques de carga orgânica (independentemente do tamanho do reactor), não dão problemas em termos de "sludge bulking" (produção exagerada de lamas), porque têm uma produção de lamas muito reduzida (Chen *et al.*, 2007), não necessitam de recirculação de lamas, porque a biomassa cresce fixa a elementos de polietileno de alta densidade ($\approx 1 \text{ g/cm}^3$ (Ødegaard *et al.*, 2000)), designados por carriers (Ødegaard *et al.*, 1994, citado por Orantes & González-Martínez, 2003).

Comparado com outros reactores de filme fixo disponíveis (biofiltros), estes reactores possuem perdas de carga reduzidas, permitem a utilização total do seu volume útil e não necessitam de lavagem periódica (Pastorelli *et al.*, 1997). Possuem uma área superficial específica em média 4 a 5 vezes superior à de outros sistemas

convencionais de biofilme. O processo proporciona a existência de uma maior quantidade de biomassa activa e pode operar a uma taxa substrato/biomassa muito superior à dos sistemas convencionais. Para além disso, a elevada transferência de oxigénio, a não recirculação de lamas e a operacionalidade mais fácil constituem vantagens do sistema de tratamento MBBR (Broch-Due *et al.*, 1997).

As principais desvantagens destes sistemas são a sofisticada construção dos reactores à escala real e o facto das propriedades físicas do meio afectarem significativamente o desempenho do processo hidrodinâmico (aumento de densidade do meio de enchimento com o biofilme) (Lazarova e Manem, 1994).

O material que constitui os carriers permite que estes sejam resistentes ao stress mecânico provocado por turbulência (no caso de a agitação ser muito forte) e permite-lhes manter as mesmas características durante muitos anos (Lazarova & Manem, 1994; Andreottola *et al.*, 2000; Nicolella *et al.*, 2000, citado por Orantes & González-Martínez, 2003).

Os carriers possuem uma grande área superficial para o desenvolvimento da biomassa (Lazarova & Manem, 1994; Andreottola *et al.*, 2000; Nicolella *et al.*, 2000, citado por Orantes & González-Martínez, 2003) e movem-se no interior do reactor devido à agitação mecânica provocada para promover a mistura do efluente com a biomassa (Ødegaard *et al.*, 2000).

O controlo do desenvolvimento do biofilme dentro e fora do meio de enchimento é importante, pois é ideal que se forme uma camada de biofilme fina e uniformemente distribuída ao longo dos elementos de enchimento. Verifica-se que uma espessura inferior a 100 µm é o ideal, pelo que é importante que exista no interior do reactor uma turbulência adequada, para retirar o excesso de biomassa e manter o biofilme com a espessura apropriada (Rusten *et al.*, 2006).

Um parâmetro também importante neste sistema de tratamento é a quantidade de material de enchimento (carriers) que deve ser colocada dentro do reactor para o desenvolvimento do biofilme. De acordo com alguns autores, para que os carriers estejam suspensos e se movam livremente no interior do reactor, a razão V_s/V_r (volume de suporte de enchimento/volume de reactor) não deve ser superior a 0,7 (Ødegaard *et al.*, 2000; Rusten *et al.*, 2006 e Salvetti *et al.*, 2006).

Posteriormente, são descritos alguns estudos realizados com reactores do tipo MBBR, para o tratamento de efluentes.

2.6.1 Tratamento do efluente de uma indústria de pasta de papel

O objectivo deste estudo, realizado por Jahren *et al.* (2002), foi avaliar à escala laboratorial, a viabilidade do reactor MBBR sob condições termofílicas, para o tratamento de um efluente gerado numa indústria de pasta de papel.

O reactor utilizado neste estudo possuía um volume de 8,55 L e o material de enchimento ocupava 58% do volume em vazio do reactor, ou seja 11% do volume de líquido. A Figura 2.2 representa um esquema da instalação laboratorial utilizada neste estudo.

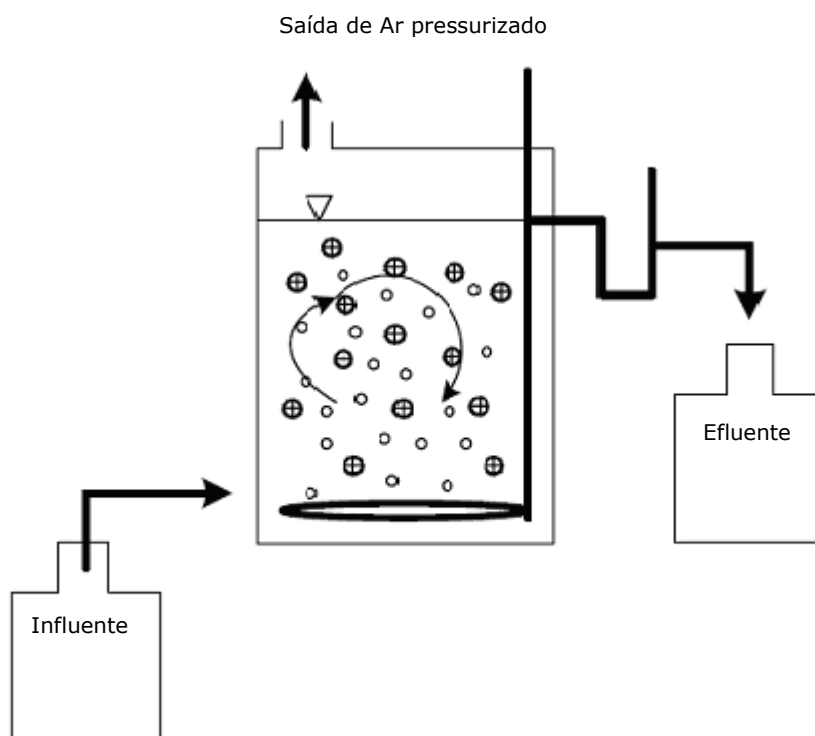


Figura 2.2 – Esquema da instalação laboratorial.

A agitação e o arejamento foram efectuados através de ar comprimido, fornecido por arejadores cerâmicos colocados na base do reactor. O reactor foi inoculado com lamas activadas (36 gVSS), provenientes de uma instalação que opera à escala real e faz o tratamento do efluente da indústria de pasta de papel em estudo.

O tempo de retenção hidráulico (TRH) foi diminuindo gradualmente, e passou de 30h para 14h, após 70 dias de operação do reactor. As cargas orgânicas iniciais aplicadas ao reactor foram de 1,5 a 2 kgCQO.m⁻³.d⁻¹, aumentando progressivamente até um máximo de 3,8 kgCQO.m⁻³.d⁻¹, após 70 dias de operação.

Foram removidos cerca de 60-65% do CQO solúvel, durante todo o tempo de operação, dando taxas de degradação de 1,5 a 2,4 kgCQO.m⁻³.d⁻¹. Os valores de pH no reactor variavam entre 8,0 a 8,5.

O processo termofílico aeróbio remove a mesma quantidade de matéria orgânica (CQO) que o processo termofílico anaeróbio, com o mesmo efluente, indicando que todo o CQO biodegradável que poderia ser removido sob condições termofílicas, foi removido em ambos os casos.

2.6.2 Tratamento do efluente de uma fábrica de papel de jornal

Este estudo realizado por Broch-Due *et al.* (1997), à escala piloto, teve por objectivo avaliar a influência do TRH e da temperatura de operação na remoção de matéria orgânica e na produção de lamas, no tratamento de efluentes provenientes de indústrias de produção de papel de jornal com um reactor MBBR. Os efluentes provinham do sedimentador primário de três indústrias integradas, com a produção de pasta e de papel de jornal. Os efluentes apresentavam as características que constam na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Produção e características do efluente das três fábricas.

	Fábrica	A	B	C
Produção	Pasta	Termomecânica		
	Agente de Branqueamento	Peróxido de hidrogénio	Hidro sulfito	
	Fabrico	Papel de jornal standard e melhorado	Papel de jornal	
Características do efluente	CQO _{total} (mg.L ⁻¹)	3400	2000	3050
	CQO _{solúvel} (mg.L ⁻¹)	2600	1700	2250
	CBO _{total} (mg.L ⁻¹)	1600	750	1150
	CBO _{solúvel} (mg.L ⁻¹)	1300	650	1000
	SS (mg.L ⁻¹)	400	150	200
	pH	5,2	4,8	4,8

Na Figura 2.3 encontra-se representado o diagrama processual da unidade piloto utilizada para o tratamento de efluentes provenientes das fábricas de produção de papel de jornal.

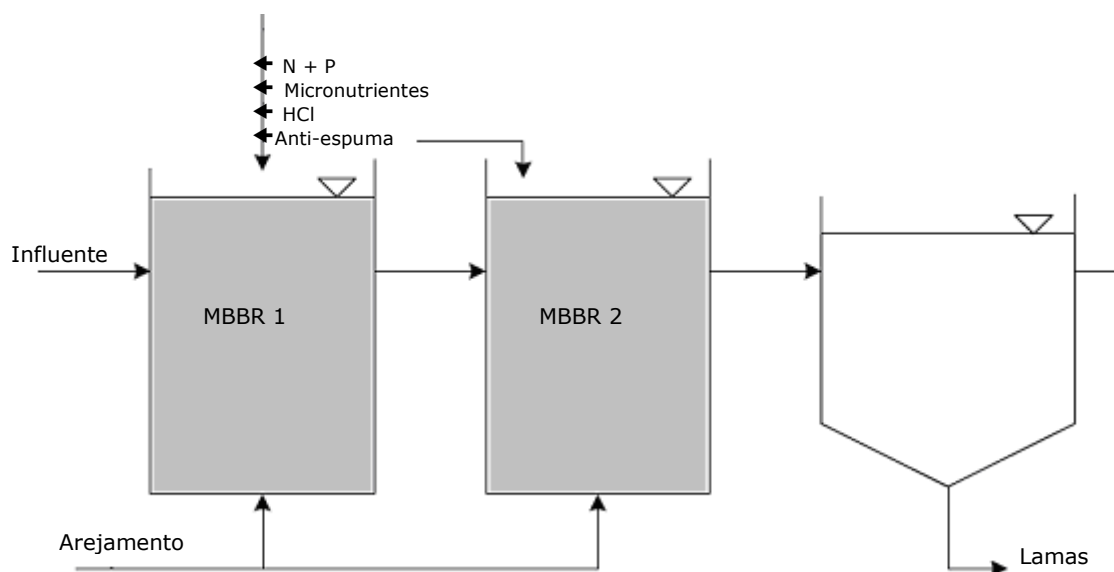


Figura 2.3 – Reactores MBBR utilizados no estudo à escala piloto.

A instalação piloto é constituída por dois reactores em série, seguidos de um decantador, como se pode verificar pela figura anterior. O volume útil de cada reactor é de aproximadamente $0,5 \text{ m}^3$ e o volume do decantador é de $1,5 \text{ m}^3$. Em 70% do volume em vazio dos reactores foram colocados elementos de enchimento. O caudal de influente, pH e o oxigénio dissolvido no reactor 1 e a temperatura nos reactores 1 e 2 foram continuamente monitorizados.

O reactor 1 possuía um sistema de neutralização, que controlava a adição de ácido clorídrico (7%) ou hidróxido de sódio (10%), de modo a manter o influente com pH neutro. Ao influente também eram adicionados nutrientes (azoto e fósforo). Quando necessário foi adicionado a ambos os reactores um anti-espumante. O caudal de ar para o arejamento foi continuamente monitorizado.

Aquando do arranque, ambos os reactores foram cheios com influente e inoculados com lamas provenientes do sedimentador primário. Adicionaram-se os nutrientes e ajustou-se o pH para 7. Após 2 ou 3 dias, a actividade biológica começou a ser observada e os reactores passaram a ser alimentados de forma contínua.

O efluente oriundo da fábrica A foi testado com seis caudais diferentes, com um TRH de 4,2 a 30,6 h, representando uma carga orgânica nos reactores entre 2,7 e $17,8 \text{ kgCQO}_{\text{total}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. As temperaturas aplicadas aos reactores variaram entre 30 e 35°C no reactor 1 e 23 e 31°C no reactor 2. A eficiência de remoção obtida variou entre 66 e 82%.

O efluente proveniente da fábrica B foi testado com um caudal constante, com um TRH de 4,2 h, representando uma carga orgânica nos reactores de $10 \text{ kgCQO}_{\text{total}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. As temperaturas aplicadas aos reactores foram iguais às utilizadas no tratamento do efluente da fábrica A. A diminuição da temperatura no reactor, de 31,4 para 21,9°C, diminuiu a remoção de CQO de 65% para 48%. A maior taxa de remoção atingida foi de 72%, para uma temperatura de 33,1°C.

O efluente proveniente da fábrica C foi testado com cinco caudais diferentes, com valores de TRH entre 2,5 e 20,2 h, representando uma carga orgânica nos reactores de 3,5 a 26,9 $\text{kgCQO}_{\text{total}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

Neste estudo, verifica-se que com dois reactores em série se obtêm melhores taxas de remoção de CQO do que quando se faz o tratamento só com um reactor. Os resultados das três séries de ensaios demonstraram que o tratamento deste tipo de efluentes utilizando reactores do tipo MBBR é bastante satisfatório, pois permite uma redução da matéria orgânica com TRHs relativamente baixos. Com um TRH de 4 a 5 h atingem-se reduções de 65-75% de $\text{CQO}_{\text{total}}$ e 85-95% de $\text{CBO}_{\text{total}}$. Os resultados obtidos foram afectados pelo mau funcionamento do decantador, pelo que as percentagens de remoção obtidas podiam ter sido bem melhores.

2.6.3 Tratamento do lixiviado proveniente de um aterro sanitário

O objectivo do estudo realizado por Chen et al (2008) consiste em avaliar o tratamento de um lixiviado proveniente de um aterro sanitário num sistema constituído por um reactor anaeróbio seguido por um aeróbio, ambos do tipo MBBR. A configuração dos reactores utilizados para este estudo encontra-se representada na Figura 2.4.

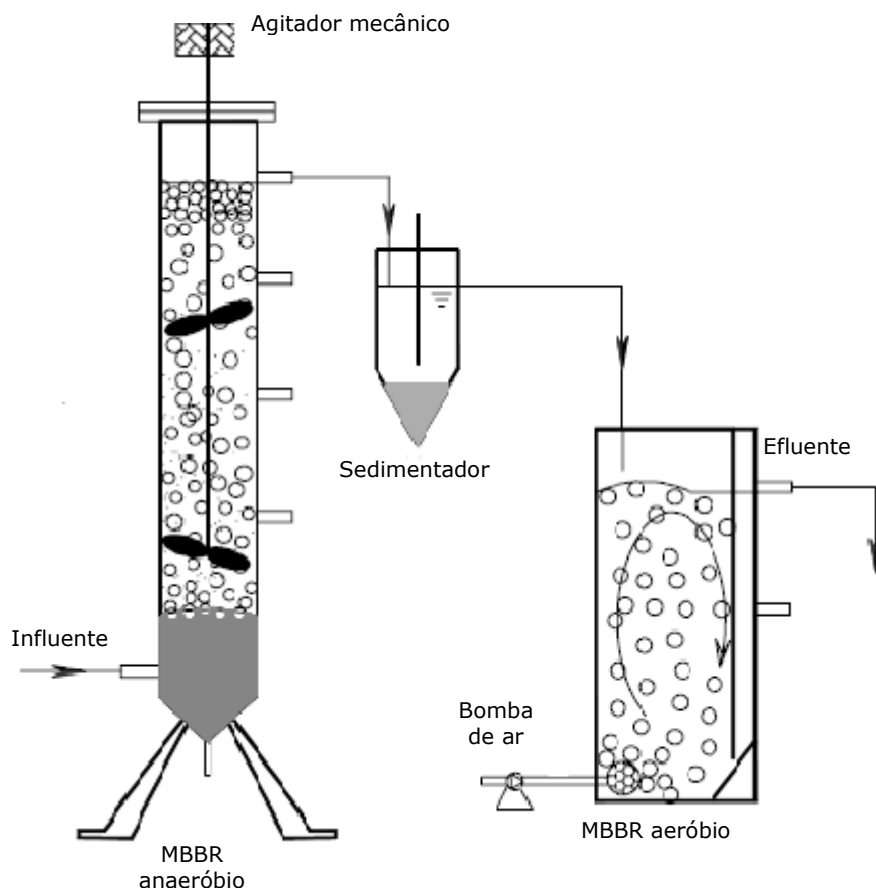


Figura 2.4 – Configuração dos reatores anaeróbio-aeróbio MBBR utilizados no estudo.

O reator anaeróbio é cilíndrico, possui um diâmetro de 100 mm, um volume de 4,2 L e cerca de 40% do seu volume em vazio é ocupado por meio de enchimento/bio-carriers de polietileno de alta densidade ($0,97\text{-}0,98\text{ g cm}^{-3}$), com um diâmetro de 7 mm, comprimento de 9 mm, espessura de 0,4 mm e área superficial de $900\text{ m}^2\text{m}^{-3}$. O reator aeróbio é rectangular, possui um volume de 2,1 L e cerca de 60% do seu volume em vazio é preenchido com bio-carriers.

O TRH aplicado ao reator aeróbio é metade do TRH do reator anaeróbio, devido aos reatores estarem a funcionar em série. O reator anaeróbio opera a uma temperatura de $35 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O influente é bombeado através de uma bomba peristáltica para a base do reator MBBR anaeróbio, para ser degradado por microrganismos anaeróbios e depois vai para um sedimentador. O efluente clarificado é encaminhado para o reator aeróbio. O estudo decorreu durante 108 dias, em três etapas distintas.

Na primeira etapa (do dia 1 ao dia 24), o TRH do reator anaeróbio foi constante (igual a 4 dias) e foram aplicadas diferentes concentrações de lixiviado ($4000\text{ a }17500\text{ mg.L}^{-1}$). Esta etapa serviu para adaptar os microrganismos ao lixiviado, sendo a

eficiência global de remoção de CQO no dia 24 de 90%, o que indicou que os reactores estiveram a operar como se pretendia e os microrganismos estavam adaptados ao substrato.

Na segunda etapa (do dia 25 ao dia 80) a alimentação fornecida ao reactor anaeróbio possuía um CQO constante de cerca de 16000 mg.L^{-1} e o TRH aplicado foi de 4, 2,5 e 1,5 dias, o que contribuiu para o aumento da carga orgânica que passou inicialmente de 4 para 6,4 e depois para $10,67 \text{ kgCQO}/(\text{m}^3.\text{d})$. A CQO média no efluente do reactor anaeróbio aumentou de 1526 para 1686 mg.L^{-1} e posteriormente quando o TRH diminuiu para 1,5 dias aumentou para 3182 mg.L^{-1} ; a CQO média do reactor aeróbio aumentou inicialmente de 938 para 1045 e depois para 1318 mg.L^{-1} . A eficiência total de remoção de CQO diminuiu assim de 94% para 93% e depois para 92%. Verificou-se que o reactor anaeróbio desempenha um papel importante na remoção de CQO, contribuindo para a remoção total de CQO de 91% quando o TRH era de 4 dias, depois quando este passou para 2,5 dias a remoção foi de 89% e quando o TRH passou para 1,5 dias a remoção foi de 80%; no reactor aeróbio a remoção foi aumentando à medida que o TRH também aumentou, inicialmente foi de 3%, depois 4% e por último de 12%.

Na terceira etapa (do dia 81 ao dia 108) a concentração de CQO da alimentação diminuiu para 7800 mg.L^{-1} e o TRH aplicado foi de 1 e 0,5 dias. Nesta etapa o valor médio de CQO no efluente do reactor anaeróbio aumentou de 578 para 1134 mg.L^{-1} , e no reactor aeróbio aumentou de 347 para 471 mg.L^{-1} . A eficiência total de remoção de CQO no reactor anaeróbio diminuiu de 92% para 86% e no reactor aeróbio aumentou de 3% para 8%.

Neste sistema, o reactor anaeróbio desempenhou um papel importante na remoção de CQO, enquanto o reactor aeróbio permitiu assegurar uma qualidade superior ao efluente final.

O reactor anaeróbio apresentou um excelente desempenho na redução dos elevados valores de concentração de CQO do lixiviado, pois este possuía uma elevada proporção de substratos biodegradáveis, o que contribuiu para o seu bom desempenho. Porém a elevada concentração de biomassa e a elevada actividade acumulada no interior do reactor devido à imobilização dos bio-carriers não pode ser descurada.

Quando a carga orgânica na alimentação aumentou de 4,08 para $15,70 \text{ kgCQO}/(\text{m}^3.\text{d})$, a biomassa total no reactor anaeróbio aumentou de 20,8 para $30,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, e a biomassa agarrada aumentou de 5,30 para $19,80 \text{ gSSV.L}^{-1}$.

A elevada acumulação de biomassa nos bio-carriers na forma de biofilme assegura uma elevada capacidade do processo de tratamento e estabilidade operacional, o que

faz com que a utilização de reactores MBBR seja atractivo e promissor na sua aplicação ao tratamento de águas residuais com elevadas concentrações de matéria orgânica.

Capítulo 3 Metodologia

3.1 Descrição da montagem laboratorial

Para estudar o processo de acidificação como sendo um pré-tratamento para a valorização do condensado gerado numa indústria de pasta para papel, utilizaram-se dois reactores construídos em acrílico, com 14,8 cm de diâmetro e volume útil de 2,54 L. O corpo cilíndrico de cada reactor (Figura 3.1) possuía duas tubagens de fundo (uma para alimentação [a] e outra para a recirculação de lamas [b]) e uma tubagem lateral, de formato em U [c] a cerca de 18 cm da base, para a saída do efluente acidificado (o facto da tubagem de saída do efluente estar assim configurada permitiu evitar que o biogás saísse juntamente com o efluente). O efluente acidificado que saía de cada reactor era conduzido para um sedimentador [d] com um volume total de aproximadamente 0,9 L.



Figura 3.1 – Aspecto geral da montagem de um reactor acidogénico.

Antes dos reactores começarem a funcionar cerca de 50% do volume em vazio de cada um foi preenchido com um meio de enchimento inerte e móvel (Figura 3.2), designado por suporte biológico (comercialmente denominado por Bioflow 9). Este tipo de enchimento é constituído por peças cilíndricas de polietileno de alta densidade ($0,95 \text{ g cm}^{-3}$), divididas interiormente em três compartimentos, com massa volúmica de 145 kg.m^{-3} , área superficial específica de $800 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$, diâmetro de 9 mm e altura de 7 mm.



Figura 3.2 - Enchimento Bioflow 9.

As condições de mistura no interior dos reactores foram conseguidas através de um sistema de agitação (Figura 3.3), colocado na base de cada reactor, constituído por um agitador magnético (marca Bunsen, modelo MC-8) que induzia o movimento giratório a um ímã colocado no interior dos reactores e um sistema vertical de agitação mecânica colocado no topo de cada reactor, para promover a agitação na zona superior.



Figura 3.3 - Sistema de agitação dos reactores (na base constituído por um agitador magnético e no topo por motor-correia-veio).

A temperatura de funcionamento de cada reactor (37°C) foi conseguida através de uma serpentina constituída por um tubo plástico, com cerca de 1 cm de diâmetro, envolto ao corpo cilíndrico de cada reactor. A circulação de água quente pela serpentina foi efectuada através de uma bomba termostática de circulação externa (marca Thermo Electro, modelo Haake C-10), que funcionava em circuito fechado.

A configuração geral da montagem laboratorial pode ser visualizada na Figura 3.4, onde se pode observar os dois reactores acidogénicos e os respectivos sedimentadores.



Figura 3.4 - Aspecto geral da montagem laboratorial.

A alimentação a cada reactor foi realizada por uma bomba peristáltica (Watson-Marlow 101UR) de funcionamento contínuo e velocidade de rotação variável.

O biogás produzido em cada reactor foi conduzido a um borbulhador com uma altura de água de aproximadamente 2 cm, através de uma tubagem de teflon. Após a saída do biogás pelo topo do reactor, a tubagem possuía um sistema de amostragem de biogás constituído por uma derivação em T, selada por um septo de borracha. Esta configuração da tubagem permitiu a recolha de amostras de biogás, por intermédio de uma seringa.

Após a passagem do biogás pelo borbulhador, este era encaminhado para um sistema de medida que se baseou na medição do volume de água, existente numa ampola inicialmente cheia, que foi deslocada pelo gás produzido. O dispositivo de saída do volume de água deslocado foi mantido, sempre que possível, nivelado com a superfície de água existente dentro da ampola, para evitar que o aumento de pressão no recipiente se reflectisse no interior do reactor.

Na Figura 3.5 está ilustrado o sistema de amostragem de biogás.



Figura 3.5 - Sistema de amostragem de biogás (borbulhador, derivação em T e ampola).

3.2 Condições de arranque e operação dos reactores

Quando se fez o arranque dos reactores para este trabalho, estes já possuíam no seu interior biomassa proveniente de trabalhos anteriores, pelo que houve necessidade de se realizar novamente a adaptação da biomassa ao novo substrato. O reactor 1 possuía lamas adaptadas a condições acidogénicas e o reactor 2 lamas metanogénicas. Estas biomassas foram gradualmente adaptadas ao substrato em estudo (melaço), a uma temperatura mesofílica de 37°C.

A alimentação aos reactores foi feita com uma solução diluída de melaço à qual se juntaram outros nutrientes. As soluções de micronutrientes e de macronutrientes I e macronutrientes II estão descritas na Tabela 3.1 e foram adicionadas na proporção de 1 mL por litro de alimentação. O azoto foi adicionado na forma de ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) e o fósforo na forma de dihidrogeno fosfato de potássio (KH_2PO_4), de forma a garantir uma relação CQO:N:P igual a 100:1,75:0,25 (Dinsdale et al, 1997).

Tabela 3.1 – Soluções de nutrientes.

Solução de micronutrientes	Concentração (mg.L⁻¹)
FeCl ₃ .6H ₂ O	2454
CoCl ₂ .6H ₂ O	2000
MnCl ₂ .4H ₂ O	500
CuCl ₂ .4H ₂ O	30
ZnCl ₂	50
H ₃ BO ₃	50
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	90
EDTA	1000
NiCl ₂ .6H ₂ O	50
Solução de macronutrientes I	Concentração (mg.L⁻¹)
NH ₄ Cl	170
KH ₂ PO ₄	37
Solução de macronutrientes II	Concentração (mg.L⁻¹)
CaCl ₂ .2H ₂ O	8
MgSO ₄ .H ₂ O	9

Dado que os reactores não possuíam um sistema automático de controlo de pH, adicionou-se à alimentação 0,1g de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) por cada grama de CQO presente na alimentação, para os sistemas terem alguma capacidade tampão (Dinsdale et al, 1997).

O substrato presente na alimentação era constituído por melaço, como fonte de carbono, adicionado de acordo com a carga orgânica pretendida. O plano das cargas orgânicas teóricas aplicadas aos reactores assim como os respectivos TRH estão representados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Cargas orgânicas teóricas aplicadas aos reactores anaeróbios.

Tempo (dias)	Carga orgânica g CQO.(L.d)⁻¹	TRH (h)
1-8	1	12
9-26	2	
27-32	3	
33-35	4	
36-42	6	
43-45	8	
46-49	10	
50-53	12	
54-57	14	
58-61	16	
62-65	18	
66-69	20	
70-73	22	
74-77	24	
78-81	26	
82-85	30	
86-107	30	6
108-140	50	
141-161	70	

3.3 Monitorização da operação dos reactores

A operação dos dois reactores foi controlada através da monitorização dos seguintes parâmetros:

- pH do efluente;
- Carência Química de Oxigénio da alimentação e do efluente tratado;
- Biogás (volume e composição);
- Ácidos orgânicos voláteis (AOV's) presentes na alimentação e no efluente tratado.

Os parâmetros monitorizados diariamente foram o pH, CQO_{solúvel} e AOV's do efluente, volume de biogás produzido e sua composição.

Nos dias em que se fez a mudança de carga orgânica também se quantificaram o CQO_{solúvel} e os AOV's da alimentação.

Os métodos de análise de cada um dos parâmetros referidos anteriormente estão descritos seguidamente.

A avaliação dos resultados dos parâmetros permitiu verificar as condições no interior dos reactores.

3.3.1 pH

O parâmetro pH foi medido com um aparelho portátil Consort C-535 associado a um eléctrodo de pH de xerolite.

3.3.2 Carência Química de Oxigénio (CQO)

A carência química de oxigénio permite medir a quantidade de oxigénio necessária para oxidar, por via química, a matéria orgânica presente numa amostra.

A análise de CQO foi realizada segundo o método do refluxo fechado, com determinação espectrofotométrica (método 5220 D, descrito em APHA - American Public Health Association, 1999).

Neste método, a amostra é oxidada com uma quantidade em excesso de dicromato de potássio, em meio ácido. Este método apresenta uma gama de medição até 900 mg O₂.L⁻¹.

A digestão da amostra decorreu durante duas horas a 150°C e foi feita com dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) contendo um sal de mercúrio, que neste caso era sulfato de mercúrio (HgSO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) com sulfato de prata (Ag₂SO₄). Após arrefecimento até à temperatura ambiente, o excesso de dicromato de potássio que não reagiu foi determinado por via espectrofotométrica. A absorvância das amostras digeridas foi medida num espectrofotómetro (marca Aqualytic, modelo PC_H023212) e o valor obtido foi convertido a mg O₂.L⁻¹.

Para a determinação da carência química de oxigénio relativa à fracção filtrada da amostra (CQO_{solúvel}), procedeu-se previamente à sua filtração com papel de filtro (marca Reeve Angel, grade 403).

A quantificação do teor de carência química de oxigénio foi realizada em triplicado.

3.3.3. Composição do biogás

As percentagens de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) presentes no biogás foram determinadas por cromatografia gasosa, num cromatógrafo gasoso da marca SRI, modelo 8610 C, com detector de condutividade térmica (TCD) após a injeção de 1mL de amostra retirada da corrente gasosa. As condições de operação do cromatógrafo encontram-se descritas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Condições de operação do cromatógrafo gasoso.

Tipo e caudal de gases	Hélio (gás de arraste); $Q=10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Características da coluna	Coluna Capilar com 0,53mm de diâmetro interno
Temperatura	Forno: 60°C , durante 10min
Volume de amostra	1mL
Software de integração	PeaK Simple (2004), versão 3.29

A conversão das áreas de cada pico correspondentes a cada gás (metano e dióxido de carbono), foi efectuada através de rectas de calibração.

3.3.4. Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV's)

A concentração dos vários ácidos orgânicos voláteis (acético, propiónico, iso-butírico, n-butírico, iso-valérico, n-valérico e n-capróico) foi determinada por cromatografia gás-líquido, num cromatógrafo da marca Chrompack, modelo CP9001, com detector de ionização de chama (FDI). Na Tabela 3.4 encontram-se as condições de operação do cromatógrafo gás-líquido.

Tabela 3.4 – Condições de operação do cromatógrafo gás-líquido.

Tipo e caudal de gases	Hélio (gás de arraste); $Q=8\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Azoto (gás de make-up); $Q=30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Hidrogénio (gás para chama); $Q=30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Ar (gás para chama); $Q=300\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Características da coluna	Coluna Chrompack CO-sil5 CB (25mx0,53mmID)
Temperaturas	Detector: 300°C ; Injector: 270°C ; Coluna: 290°C ; Forno: 70°C

Programa de temperaturas	70°C (1min); rampa de 20°C min ⁻¹ ; 100°C (1,5min); rampa de 10°C min ⁻¹ ; 140°C (2min)
Volume de amostra	0,5 µL
Software de integração	Jasco-Borwin (1998), versão 1.50

As amostras (5 mL) para a quantificação dos AOV's foram filtradas, posteriormente acidificadas com 0,5 µL de ácido fórmico e preservadas no frio em frascos de polietileno, até à sua posterior análise.

As expressões utilizadas para a conversão da área de cada pico, correspondente a cada um dos ácidos, em concentração de ácido acético, são apresentadas nas equações 3.1 a 3.7.

$$\text{Concentração (mgHac.L}^{-1}\text{)} = [\text{Ác.acético}] / (\text{M ác.acético} / \text{M ác.acético}) \quad (3.1)$$

$$\text{Concentração (mgHac.L}^{-1}\text{)} = [\text{Ác.propiónico}] / (\text{M ác.propiónico} / \text{M ác.acético}) \quad (3.2)$$

$$\text{Concentração (mgHac.L}^{-1}\text{)} = [\text{Ác.isobutírico}] / (\text{M ác.isobutírico} / \text{M ác.acético}) \quad (3.3)$$

$$\text{Concentração (mgHac.L}^{-1}\text{)} = [\text{Ác.nbutírico}] / (\text{M ác.nbutírico} / \text{M ác.acético}) \quad (3.4)$$

$$\text{Concentração (mgHac.L}^{-1}\text{)} = [\text{Ác.isovalérico}] / (\text{M ác.isovalérico} / \text{M ác.acético}) \quad (3.5)$$

$$\text{Concentração (mgHac.L}^{-1}\text{)} = [\text{Ác.nvalérico}] / (\text{M ác.nvalérico} / \text{M ác.acético}) \quad (3.6)$$

$$\text{Concentração (mgHac.L}^{-1}\text{)} = [\text{Ác.ncapróico}] / (\text{M ác.ncaproico} / \text{M ác.acético}) \quad (3.7)$$

Onde :

[] = concentração (mg.L⁻¹);

M = Massa molar

Capítulo 4 Resultados e Discussão

4.1 Introdução

A operação da instalação laboratorial teve como objectivo avaliar a aplicabilidade do processo de acidificação, sob condições anaeróbias, como pré-tratamento de um efluente disponível numa indústria de pasta para papel, com vista à sua valorização, nomeadamente produção de PHA's.

Os diferentes parâmetros analisados e monitorizados ao longo do estudo deram origem a dois tipos de resultados experimentais: evolução temporal e evolução do estado estacionário.

Os resultados experimentais de evolução temporal permitem avaliar o comportamento dos reactores ao longo do tempo, para cada condição imposta, permitem a identificação do estado estacionário e a resposta a variações de carga orgânica aplicada. O estado estacionário é detectado pela observação da permanência dos valores referentes a cada parâmetro.

4.2 Caracterização do efluente em estudo (melaço)

O digestor anaeróbio à escala industrial utilizado para o tratamento do condensado de uma fábrica de pasta de papel ao sulfito apresentava muitos problemas de instabilidade devido à ocorrência de inibição dos microrganismos anaeróbios devido à presença de compostos presentes no licor fino e que contaminavam essa corrente aquando da lavagem dos evaporadores. Para melhorar a estabilidade do processo biológico foi necessário recorrer à adição de uma fonte de carbono externa, tendo-se escolhido o melaço proveniente de uma unidade de transformação de açúcar existente nas proximidades. No que diz respeito à valorização da corrente do condensado para produção de PHA's e dado esta corrente ser constituída maioritariamente por ácido acético e não apresentar outros ácidos em quantidade suficiente, foi decidido neste trabalho estudar a acidificação de uma corrente orgânica existente na fábrica para depois ser adicionada ao condensado. A corrente escolhida foi o melaço actualmente utilizado na estabilização do digestor anaeróbio industrial que utiliza o condensado para metanização. O melaço é uma substância muito viscosa e o seu manuseamento torna-se difícil. Para a determinação de alguns parâmetros necessários à sua caracterização foram realizadas algumas diluições.

O melaço é constituído por uma grande quantidade de hidratos de carbono, o que resulta em elevados teores de matéria orgânica, pelo que foram utilizados pequenos volumes na preparação da alimentação dos reactores laboratoriais. Na Tabela 4.1 é apresentada a caracterização do melaço utilizado neste estudo.

Tabela 4.1 - Caracterização do melaço.

Parâmetro		Melaço
CQO _T (g.L ⁻¹)		937
CQO _S (g.L ⁻¹)		905
ST (g.L ⁻¹)		595
STV (%)		82
AOV's (mgHac.L ⁻¹)	Ac. acético	61
	Ac. propiónico	24
	Ac. n-butírico	7
	Ac. isovalérico	21
	Ac. n-valérico	13
	Ac. n-capróico	9

4.3 Análise dos resultados de evolução temporal

Foram operados dois reactores MBBR acidogénicos durante 161 dias e de acordo com as condições experimentais descritas na Tabela 3.2. Os resultados de evolução temporal dos vários parâmetros para ambos os reactores são apresentados de seguida. Os parâmetros analisados graficamente são CQO solúvel à entrada e à saída dos reactores, eficiência de remoção de matéria orgânica, volume de biogás produzido e sua composição e AOV's, estes parâmetros são apresentados em função das cargas orgânicas aplicadas.

Durante os primeiros 85 dias de operação foi aplicado um TRH igual a 12 horas a cada reactor, e a partir do 86º dia o TRH passou para metade (6 horas). A carga orgânica aplicada aos reactores variou entre 1 e 70 $\text{gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$.

O gráfico da Figura 4.1 apresenta a variação de CQO solúvel à entrada e à saída dos reactores, assim como a carga orgânica aplicada ao longo do tempo.

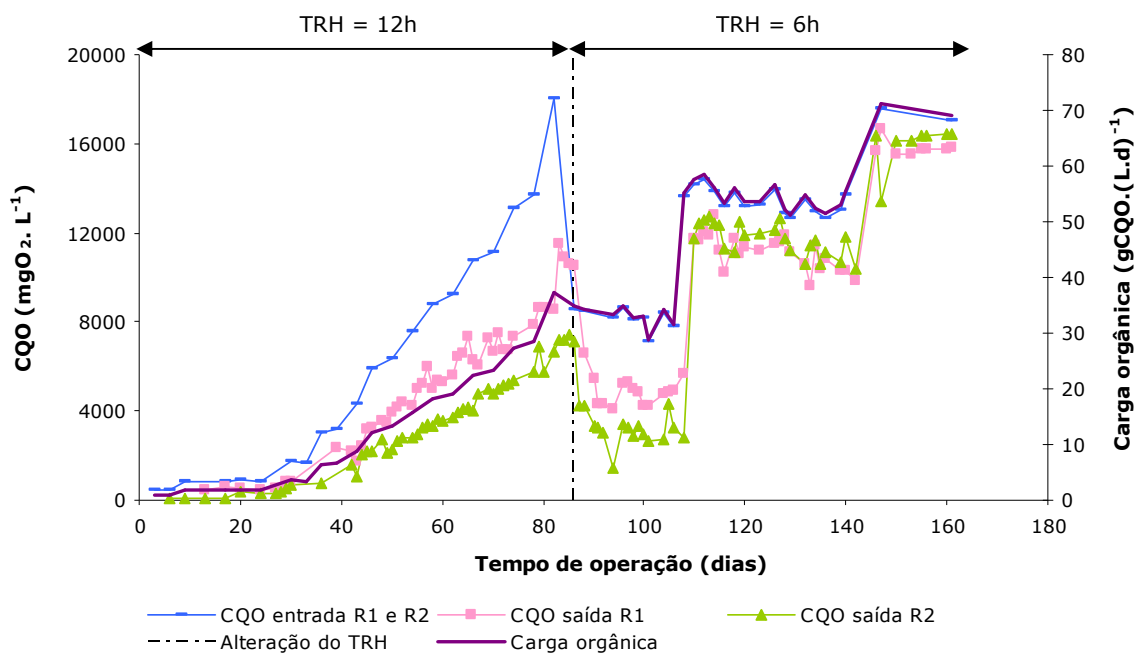


Figura 4.1 – Evolução do CQO solúvel à entrada e saída dos reactores durante o tempo de operação e em função da carga orgânica.

Da análise do gráfico da figura anterior, verifica-se que o CQO solúvel à entrada e à saída dos reactores, de uma forma geral, varia proporcionalmente com a carga orgânica aplicada. O reactor R2 apresentou quase sempre valores de CQO mais baixos, apesar do CQO de entrada ser o mesmo, provavelmente devido ao tipo de biomassa ser diferente (biomassa acidogénica no reactor R1 e biomassa metanogénica no reactor R2). A biomassa metanogénica leva a uma maior remoção de CQO por este ser transformado em metano. Quando a carga orgânica aplicada aos reactores aumentou para $33 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, verificou-se uma diminuição significativa dos valores de CQO à saída dos reactores devido fundamentalmente à alteração do TRH que passou de 12 horas para 6 horas com a correspondente diminuição do CQO de entrada. Quando os reactores estabilizaram foi-lhes aumentada novamente a carga orgânica fornecida para valores de cerca de $52 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ observando-se um aumento dos valores de CQO à saída dos reactores com o aumento da carga orgânica.

A eficiência de remoção de CQO solúvel do efluente em função das cargas orgânicas aplicadas é apresentada no gráfico da Figura 4.2.

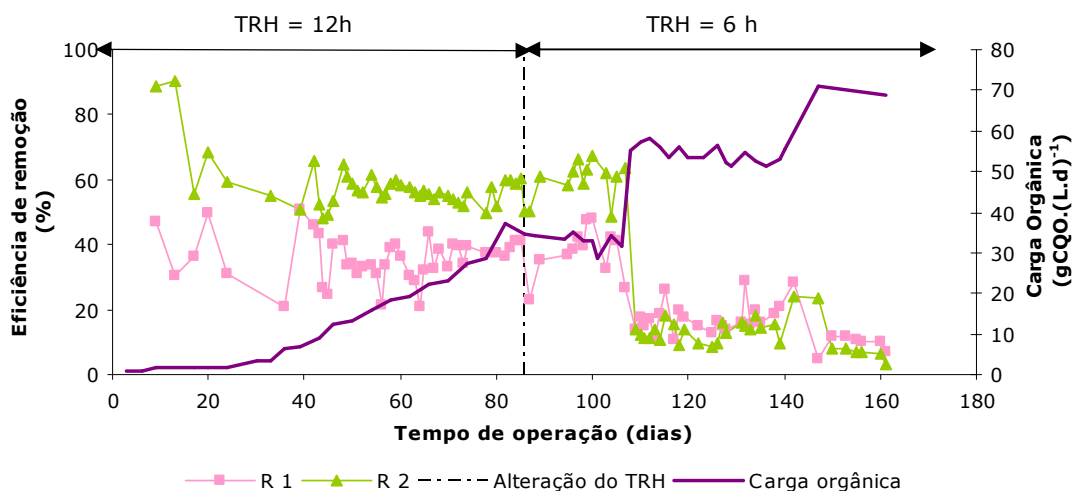


Figura 4.2 – Variação da eficiência de remoção ao longo do tempo de operação e em função da carga orgânica.

Pela análise do gráfico da figura anterior, verifica-se que a eficiência de remoção de CQO solúvel até ao 107º dia foi superior no reactor R2 do que no reactor R1. O que seria de esperar devido à presença de microrganismos metanogénicos. Quando o TRH passou para 6 horas a eficiência de remoção de CQO manteve-se superior no reactor R2 enquanto a carga se manteve em $33 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$. Quando houve um aumento da carga orgânica fornecida aos reactores para valores de cerca de $52 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, a eficiência de remoção de CQO baixou significativamente para valores maioritariamente inferiores a 20% nos dois reactores. Quando a carga foi aumentada para valores de $70 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ a eficiência de remoção de CQO baixou ainda mais para valores inferiores a 10%.

O volume de biogás e a quantidade de metano produzidos nos dois reactores encontram-se representados no gráfico da Figura 4.3.

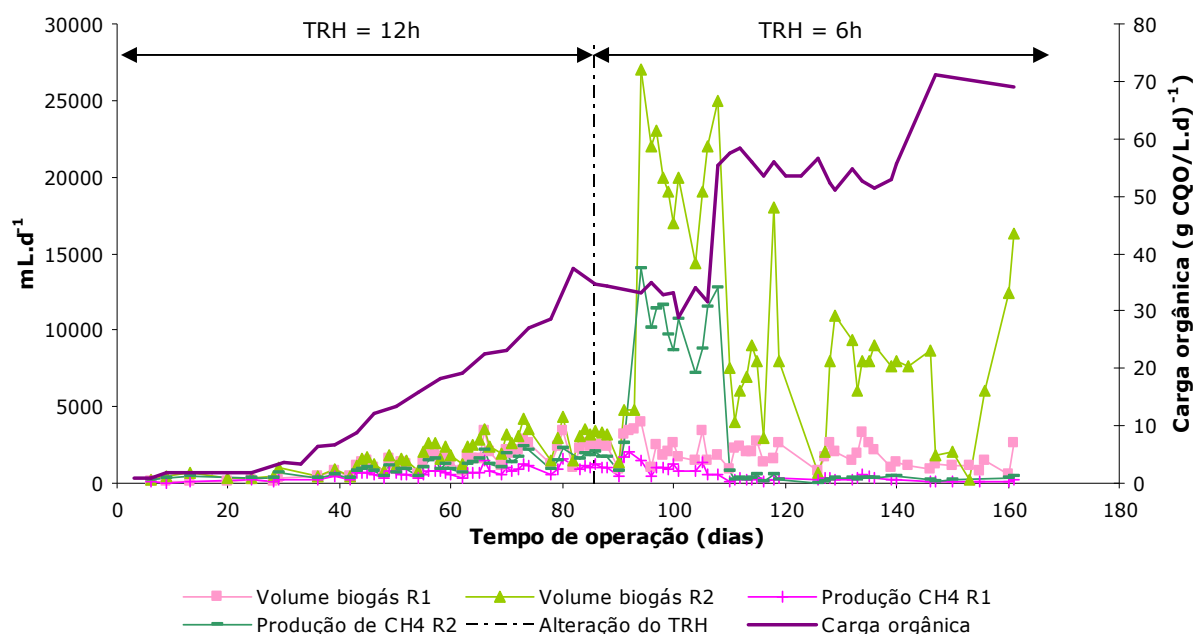


Figura 4.3 – Volume de biogás e produção de metano obtidos ao longo do tempo de operação e em função da carga orgânica.

O volume de biogás obtido no reactor R2 foi sempre superior ao obtido no reactor R1, especialmente durante a operação no TRH de 6 horas (cargas orgânicas mais elevadas). A produção de metano foi superior no reactor R2, devido a este reactor ter começado a operar com biomassa metanogénica (ao contrário do reactor R1 que foi inoculado com biomassa acidogénica), o que contribuiu para que operasse na etapa da metanogénese e consequentemente produzisse maior quantidade de metano (CH_4).

No gráfico da figura 4.4 está representada a quantidade de metano existente no biogás produzido pelos dois reactores.

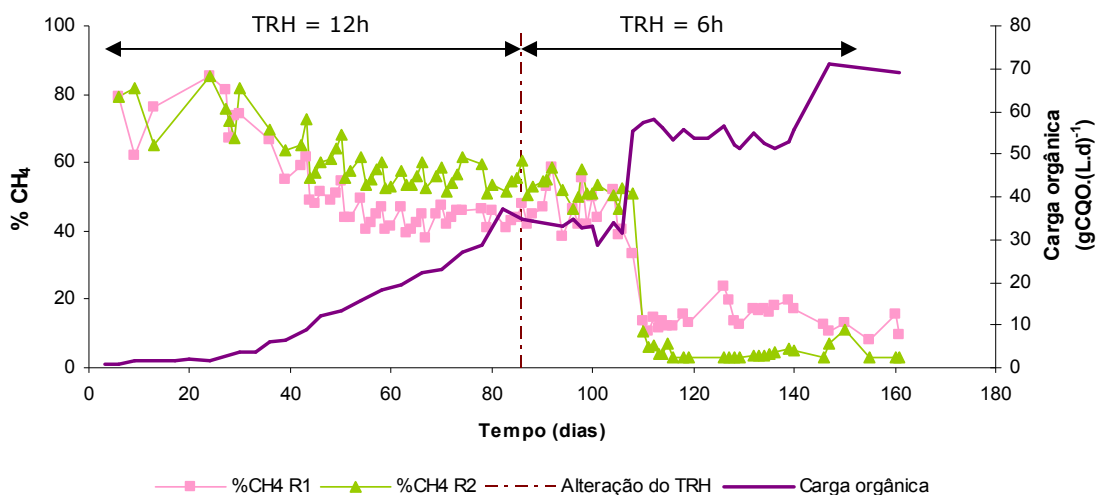


Figura 4.4 – Percentagem de metano presente no biogás dos dois reactores, em função da carga orgânica.

Através da análise do gráfico da figura anterior verifica-se que no reactor R1 até ao 55º dia o biogás era constituído maioritariamente por metano, após este dia o biogás possuiu mais dióxido de carbono (CO₂) na sua composição e esta composição após o dia em que a carga orgânica passou para cerca de 52 gCQO.(L.d)⁻¹ foi muito mais notória. O reactor R2, como inicialmente foi inoculado com lamas metanogénicas, só a partir do 110º dia é que começou a produzir biogás constituído por mais de 90% de CO₂, tornando-se evidente a inibição da actividade metabólica das bactérias metanogénicas.

No gráfico da Figura 4.5 está representada a evolução temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOVs) no efluente do reactor R1, assim como a carga orgânica aplicada ao reactor.

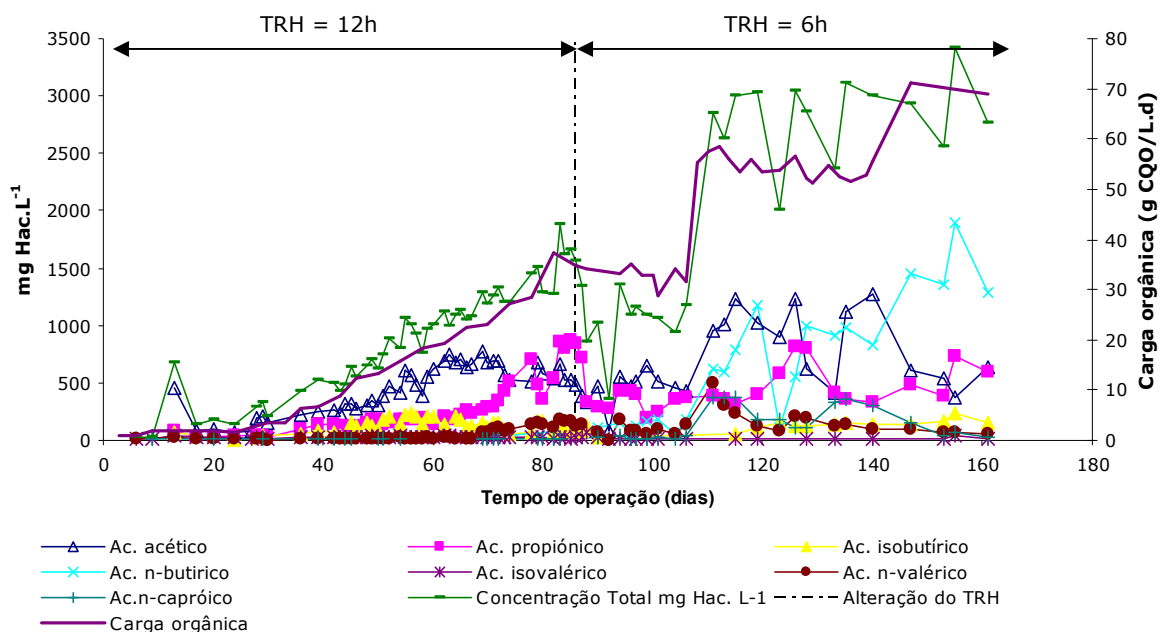


Figura 4.5 – Evolução dos ácidos orgânicos voláteis no reactor R1, ao longo do tempo de operação e em função da carga orgânica.

Da observação do gráfico da figura anterior verifica-se que durante o período de operação foram detectados sete tipos de AOV's (acético, propiônico, isobutírico, n-butírico, isovalérico, n-valérico e capróico). Porém o ácido n-butírico só começa a aparecer em concentrações significativas quando a carga orgânica atinge cerca de 52 gCQO.(L.d)⁻¹. Sendo o ácido presente em maior quantidade quando a carga aplicada é elevada. O ácido acético destaca-se como sendo o AOV presente em maior quantidade no efluente acidificado, com excepção do último período onde a carga aplicada atinge valores de 70 gCQO.(L.d)⁻¹, seguindo-se o ácido propiônico. Os ácidos isobutírico, isovalérico, n-valérico e n-capróico encontram-se presentes no efluente, mas em menores concentrações. Quando a carga orgânica aplicada ao reactor R1 passou a ser cerca de 52 gCQO.(L.d)⁻¹, a concentração total de ácidos produzida foi bastante elevada (maioritariamente superior a 2500 mg.L⁻¹).

Os AOVs presentes no efluente do reactor R2 encontram-se representados no gráfico da Figura 4.6.

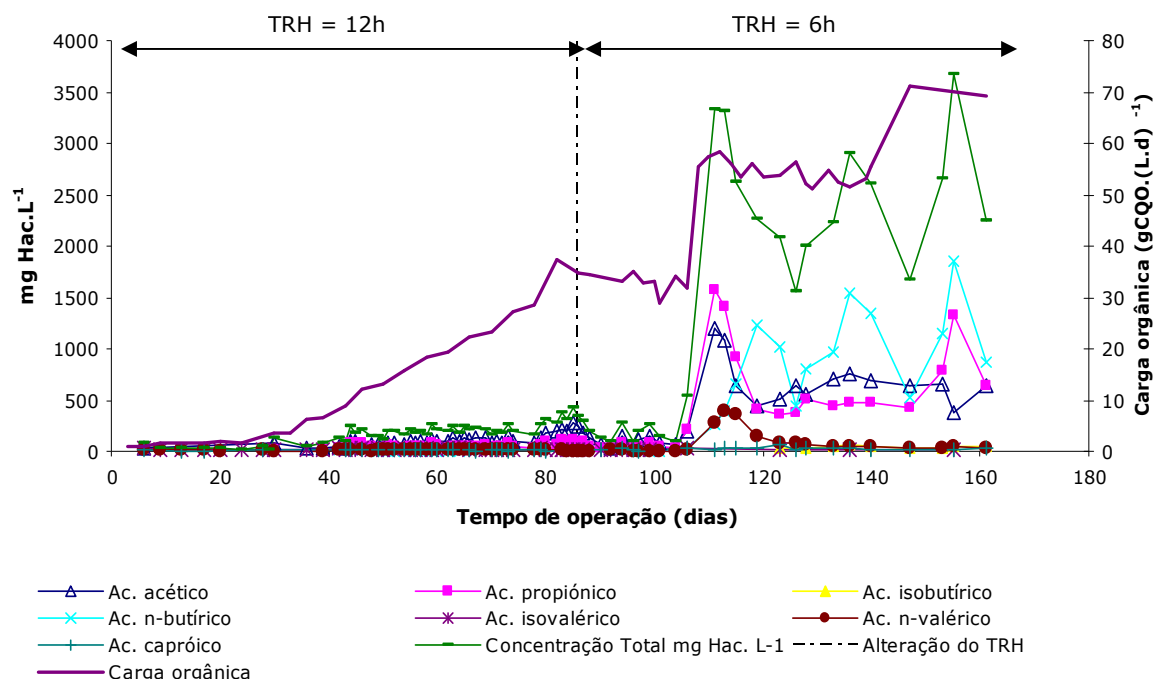


Figura 4.6 – Evolução dos ácidos orgânicos voláteis no reator R2, ao longo do tempo de operação e em função da carga orgânica.

Em termos de produção de AOV's no efluente do reator R2, constata-se que durante o período de operação é também possível identificarem-se sete tipos de AOV's. Até ao 104º dia a concentração dos ácidos que existem é bastante baixa, como é possível verificar pelos valores da concentração total de ácidos que variam entre 15 e 420 mgHac.L⁻¹, até à carga orgânica de 33 gCQO.(L.d)⁻¹. O ácido isobutírico só se manifesta no efluente quando a carga orgânica é superior a 52 gCQO.(L.d)⁻¹, apesar de em baixas concentrações ser perceptível a sua presença. Os ácidos acético, propiónico e n-butírico aumentam as suas concentrações consideravelmente, contudo a partir do momento em que a carga orgânica atinge valores de 52 gCQO.(L.d)⁻¹, verificando-se que o ácido n-butirico apresenta concentrações superiores às dos ácidos acético e propiónico. Os ácidos isovalérico e capríco mantêm-se sempre com concentrações muito baixas. O ácido n-valérico entre o 111º e o 119º dia (início do período com carga de 52 gCQO.(L.d)⁻¹) atingiu valores de concentração mais elevados, com um máximo de 500 mg.L⁻¹, quando comparados com os valores apresentados durante o restante período de operação.

A evolução temporal do grau de acidificação atingido em cada reator, assim como o pH do efluente acidificado estão representados no gráfico da Figura 4.7.

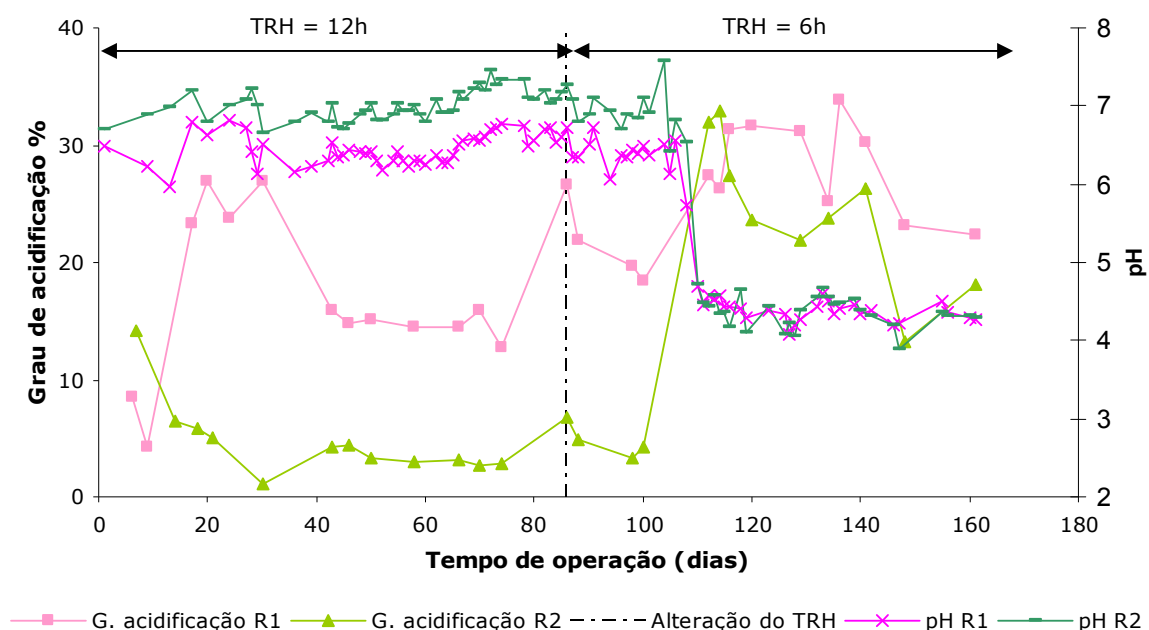


Figura 4.7 - Evolução do grau de acidificação e dos valores de pH ao longo do tempo de operação.

Pela análise do gráfico da figura anterior, verifica-se que o grau de acidificação no reactor R1 foi maioritariamente superior ao do reactor R2, provavelmente devido ao tipo de biomassa e ao facto dos valores de pH no reactor R1 terem sido menores do que os do reactor R2. O grau de acidificação atingido no reactor R1, durante a maior parte do tempo de operação está compreendido entre 13% e 27%, no reactor R2 o grau de acidificação atingiu valores inferiores, como já se referiu anteriormente, estando compreendidos entre 1% e 7%. Quando a carga orgânica fornecida aos reactores atingiu valores de $52 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ o pH baixou para valores inferiores a 5, isto é, para a gama de valores ácidos e consequentemente, o grau de acidificação do efluente aumentou. Os valores de pH até ao 108º dia variaram, nos dois reactores, entre 5,7 e 7,6. Durante a carga de $33 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, deixou de se adicionar alcalinidade à alimentação, sob a forma de bicarbonato de sódio de modo a favorecer a acidificação, não se mostrando nesta carga alterações aos valores de pH. No 108º dia, após o aumento da carga para cerca de $52 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ os valores de pH do efluente à saída baixaram bastante, variando entre 4,7 e 4,1 nos dois reactores.

Dinopoulou e Rudd, 1988 (citados por Rajeshwari et al, 2000) referiram que o pH para além de afectar o desempenho do reactor, afecta também o grau de acidificação do efluente e a formação de produtos, tais como os AOV's. Pela observação dos gráficos das figuras 4.5 e 4.6 verifica-se que a concentração total de AOV's aumenta

significativamente quando os valores de carga orgânica passam a ser iguais ou superiores a $52 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, o que também coincide com a diminuição do pH para valores próximos de 4.

4.4 Análise dos dados do estado estacionário

Os resultados de estado estacionário representam o comportamento dos reactores para cada uma das condições de operação impostas e permitem estabelecer relações entre as variáveis estudadas.

Os valores apresentados neste ponto dizem respeito à média dos resultados experimentais obtidos que melhor representam a definição do estado estacionário para cada uma das condições de cargas orgânicas aplicadas aos reactores.

O gráfico da Figura 4.8 apresenta a variação de CQO solúvel à entrada e saída dos reactores em função da carga orgânica aplicada.

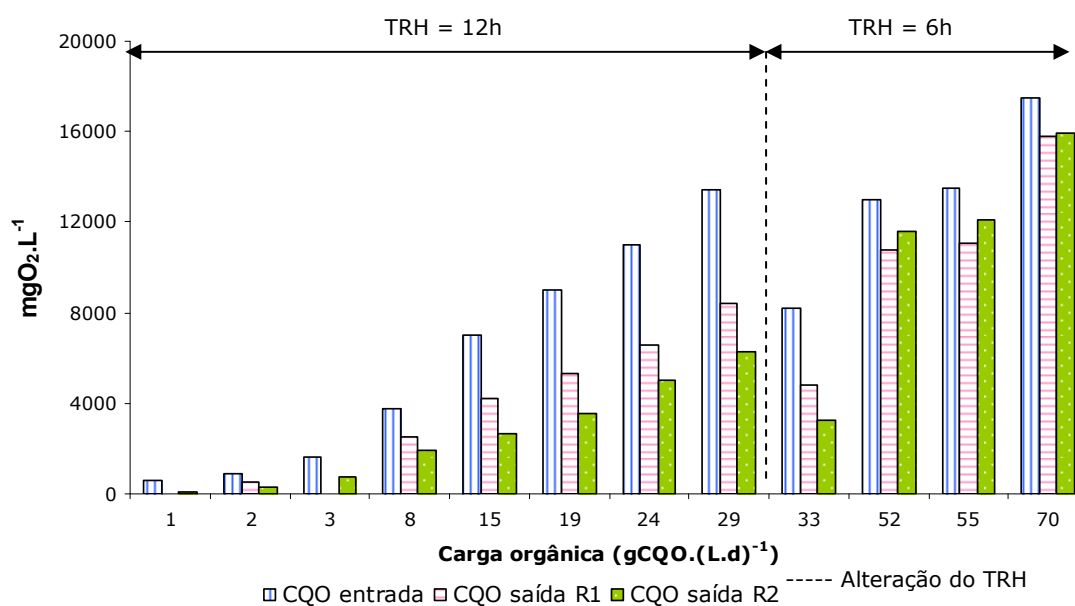


Figura 4.8 – Evolução da variação de CQO de entrada e saída nos reactores, em função da carga orgânica.

Pela análise do gráfico da figura anterior, verifica-se que à medida que se foi aumentando a carga orgânica, obtida por aumento do CQO de entrada, o CQO de saída aumentou até à carga de $29 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$. Quando se alterou o TRH de 12 horas para 6 horas e a correspondente carga orgânica de $33 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, o CQO de

entrada diminuiu, o que levou também à diminuição do CQO de saída. Verificou-se assim que o CQO de saída é proporcional ao CQO que entra nos reactores. Quando a carga orgânica atingiu valores elevados e passou para $52 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ observa-se que a diferença entra o CQO de entrada e o CQO de saída diminuiu bastante, o que fazia pressupor que existia predominância das bactérias acidogénicas relativamente às metanogénicas.

A eficiência de remoção de CQO obtida em cada estado estacionário encontra-se representada no gráfico da Figura 4.9.

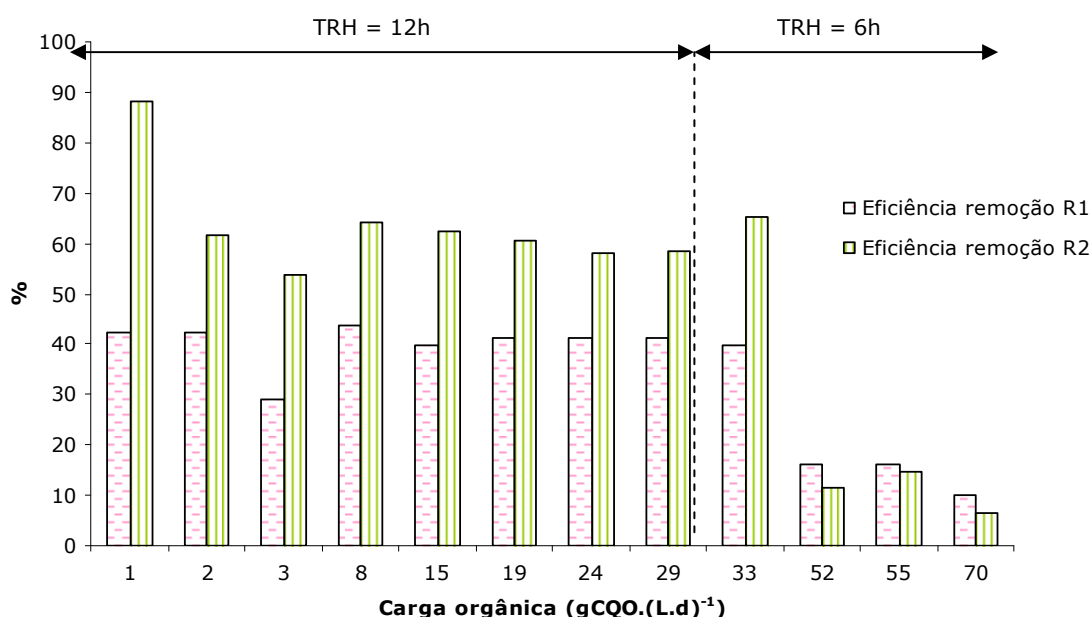


Figura 4.9 - Eficiência de remoção de CQO nos dois reactores, em função da carga orgânica.

Através da análise do gráfico da figura anterior verifica-se que a eficiência de remoção até à carga orgânica $33 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ foi sempre superior no reactor R2 do que no reactor R1. Tal facto já era de esperar porque, sendo o valor de CQO à entrada igual para ambos os reactores, os valores de CQO de saída do reactor R2 eram menores do que os valores de CQO de saída do reactor R1 indicando maior actividade metanogénica da biomassa presente. A eficiência de remoção de CQO obtida teve um decréscimo muito acentuado após o aumento da carga orgânica para $52 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, porque os valores de CQO de entrada após o incremento para esta carga orgânica passaram a estar muito próximos dos valores de CQO à entrada e saída dos reactores. Para os valores de carga mais elevados (superiores a $50 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$) as eficiências de remoção em ambos os reactores foram semelhantes. Como a eficiência de remoção

de CQO diminuiu, e de acordo com Guerrero *et al* (1999), os produtos finais obtidos após o tratamento do influente no interior dos reactores permanecem sob a forma de compostos solubilizados no efluente, nomeadamente ácidos voláteis.

A percentagem de metano que construiu o biogás produzido por cada um dos reactores encontra-se representada no gráfico da Figura 4.10.

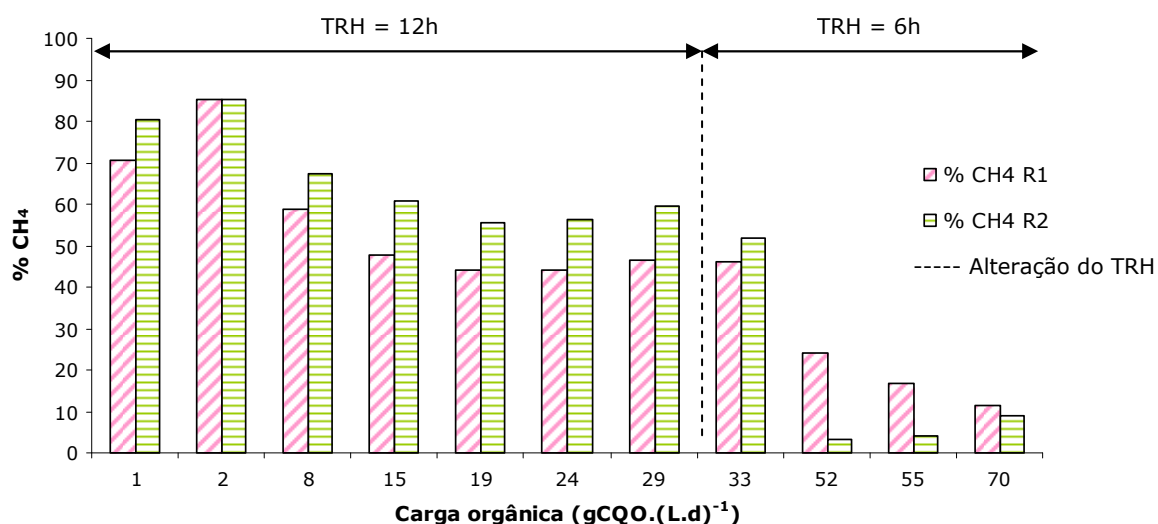


Figura 4.10 – Percentagem de metano (CH₄) presente no biogás, produzido por cada reactor.

Pela observação de gráfico da figura anterior constata-se que nas três primeiras cargas orgânicas aplicadas aos reactores o biogás era constituído maioritariamente por metano (CH₄) na proporção de 62 a 85%. A partir da carga 15 gCQO.(L.d)⁻¹ o biogás produzido pelo reactor R2 continuou a ser maioritariamente constituído por metano até à carga de 33 gCQO.(L.d)⁻¹. No que diz respeito ao reactor R1 o biogás passou a ser constituído maioritariamente por dióxido de carbono (CO₂), dado este reactor ter sido inoculado com biomassa acidogénica, o que influenciou que estivesse a funcionar durante menos tempo na fase da metanogénese e produzisse menor quantidade de metano no biogás. Após a carga orgânica de 52 gCQO.(L.d)⁻¹ o reactor R2 passou a funcionar na fase da acidogénese pelo que a partir daí começou a produzir biogás com menor percentagem de CH₄. A produção de uma menor percentagem de CH₄ também se verifica no reactor R1, apesar de ser superior à do reactor R2.

O gráfico da Figura 4.11 representa o volume de metano produzido por cada reactor, à medida que se incrementou a carga orgânica.

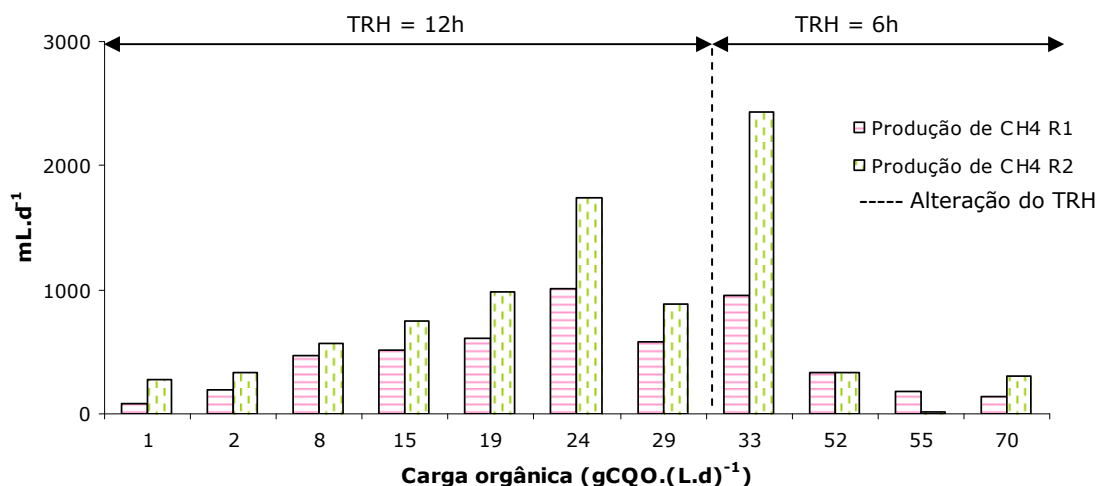


Figura 4.11 – Quantidade de metano produzido por cada reactor, em função da carga orgânica.

Da análise do gráfico da figura anterior observa-se que o volume de metano produzido pelos reactores é inferior a 2000 mL.d⁻¹, excepto para o reactor R2 quando se mudou para a carga orgânica de 33 gCQO.(L.d)⁻¹. Nesta carga o volume de metano produzido pelo reactor R2 é muito elevado, pelo que houve necessidade de alterar o sistema para medir o volume de biogás (colocação de um medidor de gás húmido). Verifica-se que nas cargas seguintes não existe uma produção de metano tão elevada para este reactor, porque após a carga 52 gCQO.(L.d)⁻¹ os dois reactores estiveram a funcionar na fase da acidogénese e como era de esperar a produção de metano é muito mais baixa.

A evolução dos diferentes ácidos orgânicos (AOVs) produzidos no processo e presentes no efluente do reactor R1 está representada no gráfico da Figura 4.12.

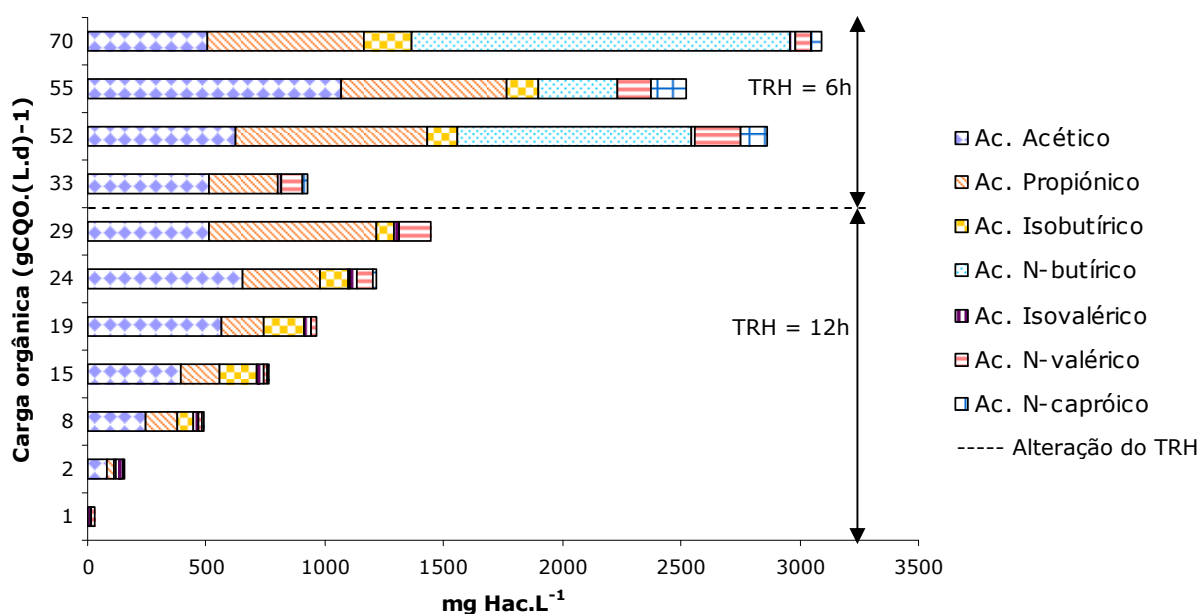


Figura 4.12 – Evolução dos AOVs presentes no efluente do reactor R1, em função da carga orgânica.

Através da observação do gráfico, verifica-se que quanto maior é a carga orgânica aplicada ao sistema, maior é a concentração total de ácidos presentes no efluente. O ácido acético seguido do ácido propiónico são os ácidos presentes em maior concentração quando o reactor opera a cargas mais baixas (até 33 gCQO.(L.d)⁻¹). O ácido n-butírico surge em elevadas concentrações passando a ser o ácido maioritário quando a carga orgânica atinge valores iguais ou superiores a 52 gCQO.(L.d)⁻¹. Os ácidos de cadeia mais elevada (iso e n-valérico e n-capróico) estão também presentes no efluente, mas em baixas concentrações.

Os AOVs presentes no efluente do reactor R2 encontram-se representados no gráfico da Figura 4.13.

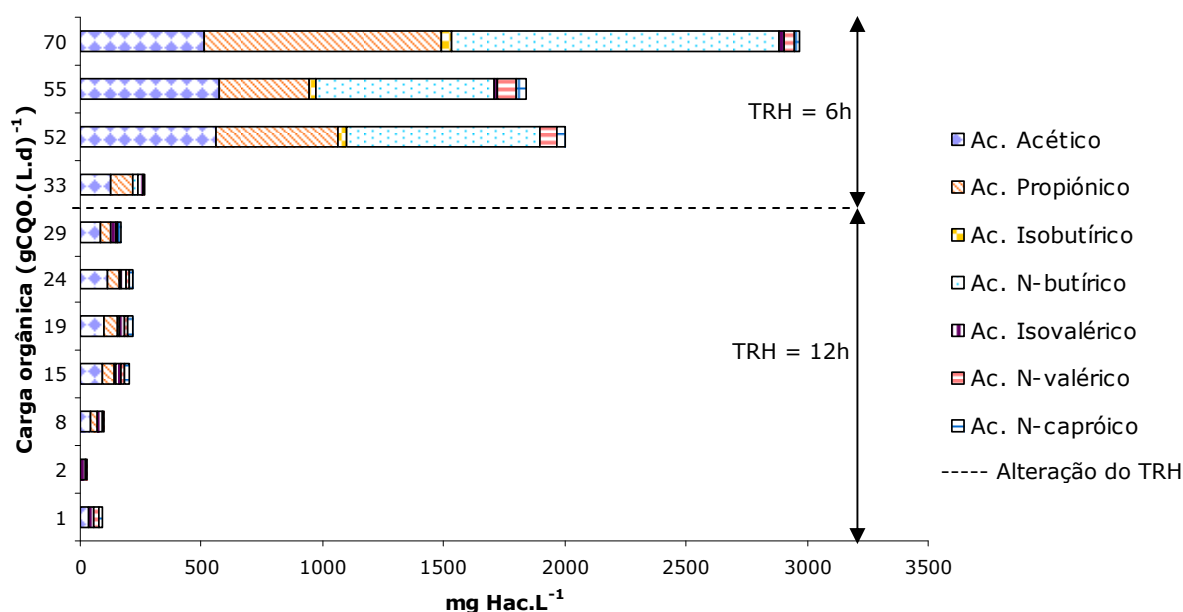


Figura 4.13 – Evolução dos AOVs presentes no efluente do reactor 2, em função da carga orgânica.

No gráfico da figura anterior verifica-se, de modo análogo ao verificado no reactor R1 que à medida que se vai incrementando a carga orgânica ao sistema a concentração total e o número de AOV's presentes no efluente do reactor R2 vai aumentando. Até à carga $33 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ a quantidade de ácidos voláteis presentes no efluente deste reactor é bastante baixo e menor do que a que estava presente no efluente do reactor R1. Tal como no efluente do reactor R1, também se verifica que o ácido n-butírico só se manifesta quando a carga orgânica é bastante elevada (igual ou superior a $52 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$). No efluente do reactor R2, e contrariamente ao verificado no reactor R1 verifica-se que a concentração total de ácidos para cargas inferiores a $33 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, é muito baixa, aumentando de uma forma muito significativa a partir da carga orgânica de $52 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$. No efluente do reactor R1 a produção de ácidos foi maior do que no efluente do reactor R2, porque o reactor R1 foi inoculado com biomassa acidogénica enquanto o reactor R2 foi inoculado com biomassa metanogénica, pelo que os valores de pH no reactor R1 eram menores do que os do reactor R2. Os valores de pH só começaram a estar próximos a partir do momento em que a carga orgânica passou a ser de $52 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, pelo que a concentração total de ácidos produzidos começou a ter valores muito próximos nos dois reactores.

Como refere Guerrero *et al* (1999), a distribuição final de AOV's depende principalmente da natureza do substrato e das condições de operação impostas aos reactores, nomeadamente dos valores de pH. Através da análise dos dois gráficos

anteriores, verifica-se que a produção de ácidos foi mais intensa quando a carga orgânica aplicada aos reactores aumentou para valores iguais ou superiores a 52 gCQO.(L.d)⁻¹ e os valores de pH passaram a situar-se na gama ácida. Contudo, Demirel *et al* (2005), refere que a produção de ácidos aumenta de forma proporcional com a carga orgânica e com a diminuição do TRH e este facto também se verifica neste estudo, onde a produção de AOV's é maior quanto maior é a carga orgânica e quando o TRH é mais baixo 6 horas (o que ocorre a partir da carga 33 gCQO.(L.d)⁻¹).

Nas três últimas cargas orgânicas, os reactores encontravam-se a operar na fase acidogénica, porque reuniam as condições que segundo Demirer e Chen (2005) são necessárias para o sistema atingir esta fase, isto é possuíam valores de pH e TRH baixos e cargas orgânicas elevadas.

Capítulo 5 Conclusões e sugestões para trabalho futuro

Este trabalho centrou-se no estudo do processo de acidificação anaeróbia como pré-tratamento de uma corrente orgânica com vista à sua valorização (produção de biopolímeros). O estudo foi aplicado a uma corrente existente numa indústria de pasta para papel: melaço utilizado na estabilização do digestor anaeróbio industrial que trata a corrente de condensado gerado na unidade fabril. O processo de acidificação anaeróbia teve como variáveis de estudo a carga orgânica aplicada, o tempo de retenção hidráulico e a biomassa utilizada como inóculo.

Como principais conclusões deste trabalho destacam-se as seguintes:

- A aplicação do processo de acidificação anaeróbia ao melaço como pré-tratamento, antes de ser adicionado posteriormente à corrente de condensado (que é maioritariamente constituída por ácido acético), conduziu ao aparecimento de vários tipos de ácidos voláteis (maioritariamente acético, propiónico e butírico), o que contribui positivamente para a optimização da produção de biopolímeros a partir do condensado gerado numa unidade fabril de pasta para papel.
- O reactor no qual foram introduzidas lamas acidogénicas para o seu arranque (reactor R1) apresentou um maior grau de acidificação do que o reactor que foi inoculado com lamas metanogénicas (reactor R2).
- Para um TRH de 12 horas, o reactor R1 apresentou um grau de acidificação que variou maioritariamente entre 15 e 25%, enquanto o reactor R2 apresentou uma variação mais baixa, entre 2 e 8%.
- Para um TRH mais baixo (6 horas), o reactor R1 apresentou um grau de acidificação mais elevado, oscilando entre 20 e 30%, enquanto o reactor R2 só apresentou um grau de acidificação superior a 10% para cargas superiores ou iguais a $52 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$.
- Quando a carga orgânica foi igual ou superior a $52 \text{ gCQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ e o TRH foi de 6 horas, a eficiência de remoção de CQO para os dois reactores foi baixa (inferior a 30%), indicando que o processo biológico nestas condições era

maioritariamente acidogénico, como foi também comprovado pela composição do biogás.

- A concentração total de AOVs foi aumentando à medida que a carga orgânica aumentou e o TRH diminuiu. O reactor R1 apresentou sempre uma maior quantidade de AOVs produzidos quando comparado com o reactor R2.
- O aumento de carga orgânica para valores iguais ou superiores a 52 gCQO.(L.d)⁻¹, favorece o aparecimento de ácidos voláteis de cadeia mais longa como é o caso do ácido n-butírico, que com o incremento da carga orgânica foi sendo o AOV presente em maior quantidade, em detrimento dos ácidos acético e propiónico.

Os resultados obtidos neste trabalho permitem apontar que o processo de acidificação anaeróbia utilizada como pré-tratamento da corrente de melaço para a obtenção de outros ácidos voláteis para além do acético tem potencial para se poder considerar a valorização da corrente de condensado produzido numa fábrica de pasta para papel. No entanto, é ainda necessário fazer-se uma optimização deste processo.

Assim, após a realização do presente trabalho, muitas questões ficaram sem resposta, destacando-se como perspectivas de trabalho futuro, as seguintes:

- Continuação dos estudos de acidificação anaeróbia neste tipo de reactores biológicos (reactores MBBR), alterando as condições operatórias impostas até que estas sejam limitantes (maximização da produção de ácidos voláteis).
- Avaliação de diferentes temperaturas no processo de acidificação.
- Avaliação da influência do pH no processo de acidificação.
- Identificação de outros intermediários produzidos no processo de acidificação, para além dos ácidos voláteis, com vista à optimização deste processo como pré-tratamento do processo de produção de polímeros utilizando efluentes orgânicos reais.

Referências bibliográficas

Alves M., (1998). *Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo*. Tese de doutoramento em Engenharia Biológica e Química. Departamento de Engenharia Biológica – Universidade do Minho, Minho, Portugal.

Ahn Y., Min K., Speece R. (2001). *Pre-acidification in anaerobic sludge bed process treating brewery wastewater*. Water Research, 35, p.4267-4276.

Albuquerque M., Eiroa M., Torres C., Nunes B., Reis M. (2007). *Strategies for the development of a side stream process for polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sugar cane molasses*. Journal of Biotechnology, 130, 411-421

Annachhatre A. (1996). *Anaerobic treatment of industrial wastewaters*. Resources, Conservation and Recycling, 16, p. 161-166.

APHA (American Public Health Association), (1995). *Standad methods for the examination of water and wastewater*. 19ª edição, Washington DC, USA.

Bengtsson S., Hallquist J., Werker A., Welander T. (2008). *Acidogenic fermentation of industrial wastewater: Effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production*. Biochemical Engineering Journal, 40, p. 494-499.

Bhattacharyya J., Kumar S., Devotta S. (2008). *Studies on acidification in two-phase biomethanation process of municipal solid waste*. Waste Management, 28, p. 164-169.

Borghei S., Hosseini S. (2004). *The treatment of phenolic wastewater using a moving bed biofilm reactor*. Process Biochemistry, 39, p.1177-1181.

Brewer H. B. (1988). *Anaerobic technology – A review of research, development and demonstration activity in the Agrifood and Pulp and Paper Industries*. Ottawa: Minister Supply and services, Canada, ISBN -0-662-55 802-2.

Broch-Due A., Andersen R., Opheim B. (1997). *Treatment of integrated newsprint mill wastewater in moving bed biofilm reactors*. Water Science and Technology, 35, 2/3, p. 173-180.

Chen S., Sun D., Chung J. (2008). *Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic-aerobic moving-bed biofilm reactor system*. Waste Management, 28, p. 339-346.

Chen Y., Cheng J., Creamer K. (2008). *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*. Bioresource Technology, 99, p. 4044-4064.

Cheong D., Hansen C. (2006). *Acidogenesis characteristics of natural, mixed anaerobes converting carbohydrate-rich synthetic wastewater to hydrogen*. Process Biochemistry, 41, p. 1736-1745.

Delée W., O'Neill C., Hawkes F., Pinheiro H. (1998). *Anaerobic Treatment of Textile Effluents: a Review*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 73, p. 323-335.

Demirel B., Yenigün O. (2002). *Two-phase anaerobic digestion processes: a review*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, p. 743-755.

Demirel B., Yenigun O., Onay. (2005). *Anaerobic treatment of dairy wastewater: a review*. Process Biochemistry, 40, 2583-2595.

Demirer G., Chen S. (2005). *Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure*. Process Biochemistry, 40, p. 3542-3549.

Dinsdale R., Hawkes F., Hawkes D. (1997). *Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with thermophilic pre-acidification of instant-coffee production wastewater*. Water Research, 31, 8, p. 1931-1938

Fang H., Yu H. (2002). *Mesophilic acidification of gelatinaceous wastewater*. Journal of Biotechnology, 93, p. 99-108.

Fuentes M., Scenna N., Aguirre P.; Mussati M. (2008). *Application of two anaerobic digestion models to biofilm systems*. Biochemical Engineering Journal, 38, p. 259-269.

Grobicki A. (1997). *Design manual for anaerobic treatment of industrial effluent*. WRc, Swindon.

Guerrero L., Omil F., Méndez R., Lema J. (1999). *Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewater from food industries with high content of organic solids and protein*. Water Research, 33, 15, p.3281-3290.

Habets L., Zumbrägel M., Tielbaard M. (2002). *The value of anaerobic purification for pulp and paper mill effluents*. TAPPI Environmental.

IPPC (2001). *Integrated Pollution Prevention and Control: reference document on best available techniques in the pulp and paper industry*. European Commision.

Jahren S., Rintala J., Ødegaard H. (2002). *Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions*. Water Research, 36, p. 1067-1075.

Kim M., Ahn Y., Speece R. (2002). *Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic*. Water Research, 36, p. 4369-4385.

Lazarova V., Manem J. (1994). *Advances in biofilm aerobic ensuring effective biofilm activity control*. Water Science and Technology, 29, 10/11, p. 319-327.

Lee W., Kang I., Lee C. (2006). *Factors affecting filtration characteristics in membrane-coupled moving bed biofilm reactor*. Water Research, 40, 1827-1835.

McCarty P.L. (1964). *Anaerobic waste treatment fundamentals*. Public Works, part one, 107-112.

Melo M., Gouveia M. (2001). *Pasta e papel em Portugal – Perspectivas para o sector*. Gabinete de Estatística e Planeamento da Educação.

Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater Engineering – treatment, disposal, reuse*. 3rd Edition. McGraw-Hill International Editions, New York, ISBN 0-07-112250-8.

Mohan S., Rao N., Prasad K., Krishna P., Rao R., Sarma P. (2005). *Anaerobic Treatment of Complex Chemical Wastewater in a Sequencing Batch Biofilm Reactor: Process Optimization and Evaluation of Factor Interactions Using the Taguchi Dynamic DOE Methodology*. Wiley InterScience, doi:10.1002/bit.20477.

Najafpour G., Shan C. (2003). *Enzymatic hydrolysis of molasses*. Bioresource Technology, 86, p. 91-94

O'Flaherty V., Collins G., Mahony T. (2006). *The microbiology and biochemistry of anaerobic bioreactors with relevance to domestic sewage treatment*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 5, p. 39-55.

Ødegaard H., Gisvold B., Strickland J. (2000). *The influence of carrier size and shape in the moving bed biofilm process*. Water Science and Technology, 41, 4-5, p. 383-391.

Oktem Y., Ince O., Donnelly T., Sallis P., Ince B. (2006). *Determination of optimum operating conditions of an acidification reactor treating a chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater*. Process Biochemistry, 41, p. 2258-2263.

Orantes J., González-Martínez S. (2003). *A new low-cost biofilm carrier for the treatment of municipal wastewater in a moving bed reactor*. Water Science and Technology, 48, 11-12, 243-250.

Quan Z., Jin Y., Yin C., Lee J., Lee S. (2005). *Hydrolysed molasses as an external carbon source in biological nitrogen removal*. Bioresource Technology, 96, 1690-1695.

Pastorelli G., Andreottola G., Canziani R., Fraja Frangipane E., Pascalis F., Gurrieri G., Rozzi A. (1997). *Pilot-plant experiments with moving-bed biofilm reactors*. Water Science and Technology, 36, 1, p. 43-50.

Pereira M.A. (2003). *Anaerobic biodegradation of long chain fatty acids – biomethanization of biomass-associated LCFA as a challenge for the anaerobic treatment of effluents with high lipid/LCFA content*. Departamento de Engenharia Biológica – Universidade do Minho, Portugal.

Pokhrel D., Viraraghavan T. (2004). *Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review*. Science of Total Environment, 333, p. 37-58.

Rajeshwari K., Balakrishnan M., Kansal A., Lata K., Kishore V. (2000). *State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4, p. 135-156.

Ren N., Li J., Li B., Wang Y., Liu S. (2006). *Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system*. International Journal of Hydrogen Energy, 31, p. 2147-2157.

Ribeiro, N. (1999). *Estudos dinâmicos do processo de digestão anaeróbia com vista ao desenvolvimento de um sistema inteligente de supervisão*. Departamento de Engenharia Biológica – Universidade do Minho, Portugal.

Rusten B., Eikebrokk B., Ulgenes Y., Lygren E. (2006). *Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors*. Aquacultural Engineering, 34, p. 322-331.

Salveti R., Azzellino A., Canziani R., Bonomo L. (2006). *Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactor*. Water Research, 40, 2981-2993.

Satyawali Y., Balakrishnan M. (2008). *Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review*. Journal of Environmental Management, 86, p.481-497.

Silva, F. (2006). *Avaliação do efeito da presença de substâncias tóxicas no tratamento anaeróbio do condensado gerado na celulose do Caima*. Departamento de Ambiente e Ordenamento – Universidade de Aveiro, Portugal.

Solera R., Romero L., Sales D. (2002). *The evolution of biomass in a two-phase anaerobic treatment process during start-up*. Chem. Biochem. Eng., 16, 1, p.25-29.

Sowmeyan R., Swaminathan G. (2008). *Effluent treatment process in molasses-based distillery industries: A review*. Journal of Hazardous Materials, 152, p. 453-462.

Switzenbaum M. (1995). *Obstacles in the implementation of anaerobic treatment technology*. Bioresource Technology, 53, p. 255-262.

Teclu D., Tivchev G., Laing M., Wallis M. (2009). *Determination of the elemental composition of molasses and its suitability as carbon source for growth of sulphate-reducing bacteria*. Journal of Hazardous Materials, 161, 1157-1165.

Wahaab R., El-Awady M. (1999). *Anaerobic/aerobic treatment of meat processing wastewater*. The Environmentalist, 19, p.61-65.

Yang K., Yu Y., Hwang S. (2003). *Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation*. Water Research, 37, p. 2467-2477.

Yu H., Fang H. (2003). *Acidogenesis of gelatine-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature*. Water Research, 37, p.55-66.